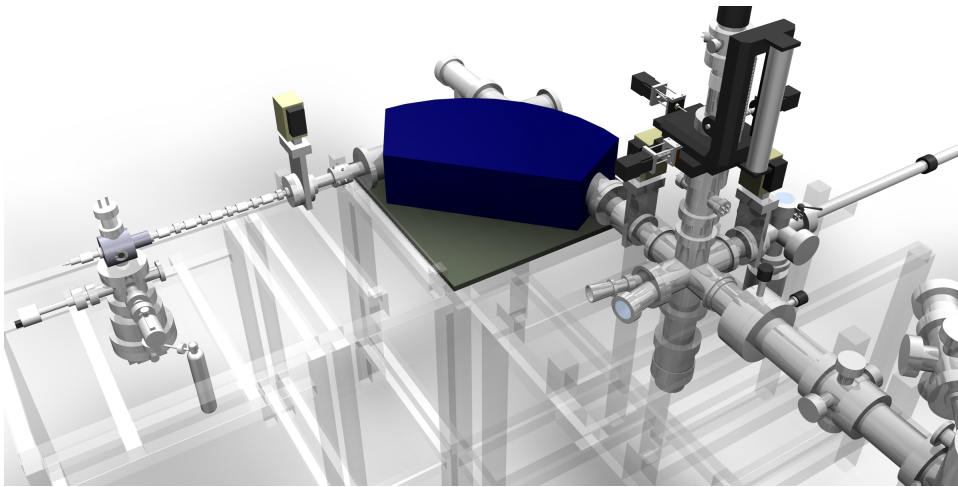

Aufbau einer Ionenstrahlanlage zur Nanostrukturierung von 2D-Materialien mit hochgeladenen Ionen



Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

genehmigt durch die

Fakultät für Physik
der Universität Duisburg-Essen

von
Johannes Hopster
geboren in Haselünne

Dezember 2013

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Schleberger
2. Gutachter: Prof. Dr. F. Aumayr
3. Gutachter: Prof. Dr. M. Horn-von Hoegen

Datum des Einreichens der Dissertation: 20. Dezember 2013

Datum der öffentlichen Verteidigung: 27. Juni 2014

*Meinen Eltern, denen ich Alles verdanke,
und Kathrin, die ich über Alles liebe.*

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Wechselwirkung von hochgeladenen Ionen mit Oberflächen. Nähert sich ein hochgeladenes Ion einer Oberfläche, wird dessen potentielle Energie in einer Kaskade von elektronischen Prozessen in der Oberfläche deponiert. Daraus resultiert eine starke elektronische Anregung in der Oberfläche, welche in einem Bereich der Größenordnung von Nanometern lokalisiert ist. Im Laufe weiterer Mechanismen kann diese Anregung zu topographischen, strukturellen oder chemischen Modifikationen des Materials in Form von Nanostrukturen führen.

Während dieser Arbeit wurde eine komplette Ionenstrahlanlage aufgebaut. Diese leistet die Erzeugung, Fokussierung und Ladungsseparierung von Ionenstrahlen, wodurch Bestrahlungen von Oberflächen mit hochgeladenen Ionen ermöglicht werden. Zusätzlich wird eine neuartige Analyseverfahren der Strahlmessungen und der Teilchendichte mittels Ramanmikroskopie an Graphen präsentiert.

Ergebnisse aus Bestrahlungen von 2D-Materialien mit hochgeladenen Ionen bilden den zweiten Bestandteil dieser Arbeit. Sowohl auf Monolagen des Schichtsystems MoS₂ als auch auf einzelnen Graphenlagen konnten Nanostrukturen nachgewiesen und analysiert werden, welche durch die potentielle Energie der Ionen erzeugt wurden. Aus den Ergebnissen konnten Prozesse der Wechselwirkung der Ionen mit den Materialien phänomenologisch abgeleitet werden.

In Graphen wurden nach der Bestrahlung lokale Bereiche erhöhter Reibung mittels *Friction Force Microscopy* nachgewiesen. Es konnten Schwellwerte der Defekterzeugung bezüglich der potentiellen Energie ermittelt werden, welche stark von der kinetischen Energie der Ionen abhängen. Diese Abhängigkeit konnte im Rahmen des *over the barrier*-Modells mit der Flugzeit des Ions vor der Oberfläche verknüpft werden.

Mittels Ramanmikroskopie wurden Defekte in bestrahlten Graphenproben und in freistehenden Graphenlagen analysiert. Es wurden mögliche Abhängigkeiten der Defektdurchmesser und -Art von der Lagenzahl und von der Anwesenheit eines Substrats untersucht.

Es wurde nachgewiesen, dass Graphen durch den Einfall hochgeladener Ionen lokal hydriert wird. Diese chemische Modifikation führt zu einer erhöhten Reibung und ebenso zu einem Auftreten von Defektmoden im Ramansignal.

Zusätzlich konnten erstmalig Ketten aus mehreren, getrennten Nanostrukturen beobachtet werden, welche von hochgeladenen Ionen in streifendem Einfall erzeugt wurden. Diese werden von einzelnen Ionen erzeugt und konnten sowohl auf Graphen als auch auf HOPG gefunden werden.

Abstract

This work deals with the interaction of highly charged ions with surfaces. When an ion approaches a surface, its potential energy is deposited into the surface via a cascade of electronic processes. A strong electronic excitation of the surface results, which is localized in a nanometer sized region. As a consequence of further mechanisms, this excitation may lead to nanostructures being of topographic, structural or chemical modifications of the material.

During this work, a setup of a complete ion beamline was constructed. The beamline offers production, focussing and charge separation of ion beams as well as irradiations of surfaces with highly charged ions. Additionally, new methods for beam profile and particle density analysis via Raman microscopy on graphene are presented.

Experimental results of highly charged ions impinging on 2D materials provide the second part of this work. Ion induced nanostructures on lamellar materials, i.e. MoS₂ as well as single layers of graphene, could be identified and analyzed. Each of them were triggered by the potential energy of the ions. Processes of the ion surface interaction could be deduced qualitatively from the data.

Local regions of enhanced friction on graphene could be detected by Friction Force Microscopy after irradiations. Thresholds for defect creation were established regarding the potential energy, which depend strongly on the kinetic energy of the ions. In terms of the over the barrier model, this dependency could be related to the time of flight the ion spends above the surface.

Defects on irradiated graphene as well as on free standing graphene were analyzed via Raman microscopy. Possible dependencies of the defect diameters and nature on the layer number as well as on the presence of a substrate were proved. It was shown, that graphene becomes locally hydrogenated by the impact of highly charged ions. Such a chemical modification leads to an enhanced friction as well as to an appearance of defect modes in Ramanmicroscopy.

For the first time, chains of multiple separated nanostructures were observed, which are triggered by highly charged ions impacting under grazing incidence. Chains are induced by single ions and were found on graphene as well as on HOPG.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen der Ionen-Oberflächen-Wechselwirkung	5
2.1. Hochgeladene Ionen	6
2.2. Wechselwirkungsprozesse zwischen HCI und Oberflächen	9
2.2.1. Hohles Atom und classical over-the-barrier Modell	13
2.2.2. Mechanismen der Defekterzeugung und Nanostrukturierung	19
3. Ionenstrahlanlage – Duisburg ion beamline	25
3.1. Ionenquelle – EBIT	26
3.2. Sektormagnet zur Ladungstrennung	29
3.3. Messungen und Umbauten zur Strahlführung und Strahldiagnostik	32
3.3.1. Fokussierung und Detektion	32
3.3.2. Justage der Anlage	41
3.4. Bestrahlungskammer	43
3.4.1. Manipulator, Probenhalter und Faraday Cup	43
3.4.2. Transfersystem und Schleuse	46
3.4.3. Strommessung	46
3.5. Automatisierung	49
3.6. Ergebnisse des Aufbaus	51
3.6.1. Ladungsspektren	51
3.6.2. Pulslänge	58
3.6.3. Strahlabmessungen und Ionendichteverteilung	62
3.7. Abbremsung der Ionen	70
3.8. Zusammenfassung der Ionenstrahlanlage	72
4. Defekterzeugung in 2D-Materialien durch hochgeladene Ionen	73
4.1. Proben und Präparation	76
4.2. Durchführung der Bestrahlung	77
4.3. Diagnostik	78
4.3.1. Rasterkraftmikroskopie	79
4.3.2. Ramanmikroskopie	82
5. Resultate	87
5.1. Monolagen Molybdändisulfid	87
5.2. Graphen	95
5.2.1. Graphen auf SiO ₂	95

5.2.2. Graphen auf CaF_2	111
5.2.3. Bestimmung der Defektart in Graphen	119
5.2.4. Weitere Untersuchungsmethoden an Graphen	135
5.3. Zusammenfassung der Resultate	140
6. Weitere Projekte	145
6.1. PMMA auf Si	145
6.2. Streifender Einfall	147
7. Fazit und Ausblick	151
A. Übersichtsbild der Ionenstrahlanlage	153
B. Justage der EBIT	155
C. Betriebsdaten EBIT	157
Danksagung	159
Literaturverzeichnis	161

1. Einleitung

Die Wechselwirkung von Ionen mit Materie ist ein Bestandteil vieler Forschungsfelder. So spielt sie z.B. eine wichtige Rolle in Bezug auf Strahlungsschäden in Bauteilen, welche kosmischer Strahlung im Weltraum ausgesetzt sind. Die Lebensdauer solcher Bauteile wird u.a. von der Anfälligkeit der verwendeten Materialien auf Ionenstrahlung bestimmt. Dadurch wird die Erforschung der zur Schädigung verantwortlichen Ionen-Materie-Wechselwirkung für diesen Bereich unverzichtbar. Experimente mit ähnlichem Hintergrund werden auch in Bezug auf die Stabilität von Materialien innerhalb von Kernfusionsreaktoren oder Plasmakammern unternommen, welche ebenfalls Ionenstrahlung ausgesetzt sind.

Hochgeladene Ionen existieren in der Regel nicht in natürlicher Umgebung. Aufgrund ihrer mehrfach positiven Ladung reagieren sie stark mit umgebenden Atomen und sind deshalb in normaler Atmosphäre kurzlebig. Besonders im Weltall sind sie natürlichen Ursprungs und kommen z.B. im Plasma der Sonne vor. In diesem stehen freie Elektronen und Ionen in ständiger Wechselwirkung und eine Vielzahl an Prozessen läuft ab, z.B. Ionisation, Rekombination und Transport von Ladungsträgern. Um beispielsweise Vorgänge innerhalb eines solchen Plasmas zu erforschen, werden hochgeladene Ionen in Laboratorien künstlich erzeugt. So beschäftigen sich z.B. Gillaspy *et al.* [1] seit Jahren mit den elektronischen Übergängen und Prozessen innerhalb eines Plasmas aus hochgeladenen Ionen, um Energien atomarer Zustände zu bestimmen. Ein solches Plasma wird z.B. in Ionenquellen erzeugt, von denen die Elektronenstrahlionenfalle (EBIT) eine mögliche Variante darstellt. Diese ermöglicht die Erzeugung und Speicherung von hochgeladenen Ionen über mehrere Stunden. Während der Speicherung laufen permanent elektronische Übergänge zwischen den Teilchen innerhalb der EBIT ab, wobei Röntgenstrahlung entstehen kann, welche außerhalb der Quelle nachgewiesen und spektroskopiert wird. Aus diesen Daten kann auf den abgelaufenen Prozess zurückgerechnet werden, so dass ein Vergleich mit röntgenspektroskopischen Daten der Astrophysik möglich ist. Ebenso können Energien atomarer Zustände der partizipierenden Elemente experimentell bestimmt und mit berechneten Referenzdaten verglichen werden.

Die Erzeugung von Nanostrukturen mit hochgeladenen Ionen bildet ein relativ junges Forschungsfeld, da u.a. erst seit Entdeckung der Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie hilfreiche Methoden zur Analyse der Oberflächen zur Verfügung standen. Desweiteren war die Erzeugung von hochgeladenen Ionen (bis zur Entwicklung geeigneter Laborquellen) zur Bestrahlung von Materialien verhältnismäßig aufwändig. Aus diesem Grund werden regelmäßig neue Konzepte für Ionenquellen entwickelt und erprobt. In den letzten Jahrzehnten wurden z.B. Entwicklungen angestrengt, um eine Ionenquelle zur Erzeugung

hochgeladener Ionen auf kleinem Raum und ohne Tieftemperaturkühlung zu realisieren. Diese Raumtemperatur-EBIT von der Firma DREEBIT ermöglichte den in der vorliegenden Arbeit präsentierten, experimentellen Aufbau einer Ionenstrahlanlage in einem universitären Forschungslabor.

Die Wechselwirkung von hochgeladenen Ionen mit Materie wird durch die potentielle Energie bestimmt, welche jedes Ion aufgrund seines Ladungszustandes transportiert. Der Beitrag der kinetischen Energie zur Wechselwirkung ist im Idealfall (bei langsamen Ionen) gering und im Vergleich zur potentiellen Energie vernachlässigbar. Nähert sich ein hochgeladenes Ion einer Oberfläche, wird dessen potentielle Energie über elektronische Austauschprozesse in der Oberfläche deponiert. Die daraus resultierende, elektronische Anregung der Oberfläche findet typischerweise auf einer Skala von wenigen nm³ statt. Der Annäherungsprozess eines hochgeladenen Ions wird im Detail zu Beginn dieser Arbeit erläutert (Kapitel 2). Einzelne, während der Annäherung ablaufende Prozesse wurden bereits in früheren Experimenten identifiziert, so dass Modelle zu diesem Szenario entwickelt werden konnten, z.B. das Modell des Hohlen Atoms [2] oder das *over the barrier*-Modell [3]. Mit diesen Modellen lässt sich der Annäherungsprozess qualitativ nachvollziehen. Dennoch ist die gesamte Dynamik des Annäherungsprozesses nicht bis ins Detail verstanden.

Abhängig von den Eigenschaften des beschossenen Materials und den Strahleigenschaften können im Bereich der Einschlagsstelle Nanostrukturen auf der Oberfläche zurückbleiben. Die dazu führenden Mechanismen können bisher nur über phänomenologische Modelle verstanden werden, welche viele Fragen unbeantwortet und eine generelle Beschreibung vermissen lassen. Zur Beschreibung der Umwandlung der elektronischen Anregung in strukturelle oder topographische Modifikationen der Oberfläche existieren mehrere Modelle, z.B. das *Thermal Spike*-Modell oder das Modell der *Coulomb Explosion*. Obwohl das Verständnis dieser grundlegenden Prozesse wichtig ist, werden in der vorliegenden Arbeit die Endergebnisse der Wechselwirkung betrachtet, welche aus möglichen Nanostrukturen bestehen. Somit liegt ein Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf der Erzeugung von Nanostrukturen, deren Erscheinung oder Eigenschaften abhängig von bestimmten Materialeigenschaften oder Strahleigenschaften sind. Anhand von Analysen und Beobachtungen möglicher Abhängigkeiten der Nanostrukturen können die zu Grunde liegenden Prozesse diskutiert werden.

Auch wenn die einzelnen Prozesse der Wechselwirkung und die anschließende Nanostrukturierung nicht im Detail verstanden sind, wurden in der Vergangenheit bereits Experimente zur Nanostrukturierung mit hochgeladenen Ionen durchgeführt. So konnten unterschiedliche Formen, wie z.B. Hügel auf Calciumfluorid (CaF₂) [4], Gruben in Kaliumbromid (KBr) [5] oder Krater in Titandioxid (TiO₂) [6] nachgewiesen werden. Ein Ziel solcher Experimente ist es, weitere Erkenntnisse über die wirkenden Mechanismen zu erlangen. Hierzu werden Unterschiede in Nanostrukturen untersucht, welche abhängig von Material- oder Strahlparametern sind. Gleichzeitig wird versucht, die charakteristischen Eigenschaften der erzeugten Nanostrukturen nutzbar zu machen. Da die Wechselwirkung eines hochgeladenen Ions typischerweise auf Nanometerskala stattfindet, befinden sich auch die Abmessungen der Nanostrukturen in dieser Größenordnung. Erst kürzlich wurden Nanometer große Löcher in atomar dünnen Kohlenstoff-Schichten

(*carbon nanomembranes*) [7] durch hochgeladene Ionen erzeugt, welche Anwendungen in der DNA-Sequenzierung [8] oder als Nano-Filter finden könnten [9]. Somit liefern Nanostrukturen durch hochgeladene Ionen – auch wenn umfassende Erklärungsmodelle fehlen – bereits jetzt Anwendungsmöglichkeiten und wurden aus diesem Grund als „*gentle tool for nanostructuring*“ [10] bezeichnet.

Hochgeladene Ionen als *gentle tool for nanostructuring* können besonders im Falle von 2D-Systemen nützlich werden. Heutige elektronische Bauteile werden auf der Nanometer-Ebene gefertigt. Im Zuge der Miniaturisierung ist man bestrebt, Bauteile mit atomar dünnen Schichten zu fertigen, so dass das Bauteil teilweise nur noch aus Oberfläche besteht. Bauteile wie Transistoren (oder auch Solarzellen) werden auf Basis von hochreinem Silizium gefertigt, welches ein Halbleiter mit stabilen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften ist. Es wird aber erwartet, dass die Fertigungstechnik auf Basis von Silizium mit kleiner werdenden Bauteilen bereits in sehr naher Zukunft an ihre Grenzen stößt. Aus diesem Grund ist man bestrebt, weitere Materialien zu erforschen, dessen Eigenschaften ebenso wie Silizium mittels elektrischer Felder beeinflusst werden können (bei gleichzeitiger Reduzierung der Bauteilabmessungen). Unter diesem Aspekt versprach die Entdeckung der einfachen Herstellung monoatomarer Schichten weitere Fortschritte. 2D-Materialien, die sich z.B. durch mechanische Exfoliation herstellen lassen, sind Graphen [11], hexagonales Bornitrid, Bismutselenid oder Molybdändisulfid [12, 13]. Diese Art von 2D-Materialien bildet auch den Schwerpunkt der Experimente der vorliegenden Arbeit. Graphen ist unter diesen hervorzuheben, da es sich durch große Mobilitäten der Ladungsträger auszeichnet, ca. 100-fach größer als die von Silizium [14]. Die physikalischen Eigenschaften von Graphen könnten z.B. den Energieverlust in Transistoren reduzieren und das Schaltverhalten verbessern. Aktuell arbeiten zahlreiche Forschungsgruppen daran, Graphen als Bestandteil von elektronischen Bauteilen nutzbar zu machen. Der einzige Nachteil von Graphen ist das Fehlen einer Bandlücke, welche z.B. für das Schalten eines Transistors notwendig ist. Aus diesem Grund werden unterschiedlichste Methoden erforscht, eine solche Bandlücke in Graphen künstlich zu erzeugen, welche als *band gap engineering* oder *nanoengineering* bezeichnet werden [15, 16, 17]. Zu diesen Methoden zählen z.B. die Dotierung [18, 15] oder die chemische Modifizierung [19]. Hochgeladene Ionen könnten zu einem Instrument werden, 2D-Materialien im Sinne des *nanoengineering* oder *band gap engineering* zu beeinflussen. Durch ihre oberflächennahe Wechselwirkung mit Materie wäre eine Erzeugung von Strukturen zur Modifizierung von Bauteilen denkbar, ohne darunter liegende Materialien, wie z.B. Trägermaterialien, zu schädigen. Diese lokal modifizierten Materialien könnten die physikalischen Eigenschaften des Materials ändern, so dass sie als mögliche Anwendung nutzbar werden. Diese Art von Modifizierung durch hochgeladene Ionen wird in dieser Arbeit speziell am Beispiel von Graphen diskutiert wird.

Um die Besonderheit von hochgeladenen Ionen zu verstehen und die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit nachvollziehen zu können, werden im anschließenden Kapitel die Grundlagen der Wechselwirkung von hochgeladenen Ionen mit Oberflächen erläutert und der aktuelle Forschungsstand präsentiert.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Realisierung eines experimentellen Aufbaus

einer Ionenstrahlanlage an der Universität Duisburg-Essen (s. Kapitel 3). In der Ionenstrahlanlage werden hochgeladene Ionen (bis zu Xe^{42+}) erzeugt und fokussiert, woraufhin sie nach ihrem Ladungszustand gefiltert und auf eine bestimmte Position der Probe geleitet werden können. Im Anschluß an die Fertigstellung des experimentellen Aufbaus wurden Bestrahlungen von 2D-Materialien durchgeführt und hinsichtlich des Einflusses der hochgeladenen Ionen untersucht (s. Kapitel 4). Auf jedem verwendeten Material ließen sich Ionen-induzierte Defekte bzw. Nanostrukturen nachweisen (s. Kapitel 5). Aus den Ergebnissen dieser Experimente konnten einerseits Rückschlüsse auf die Wechselwirkung der Ionen mit dem jeweiligen Material und auf die anschließende Defekterzeugung gezogen werden. Andererseits konnte auf ausgewählten Materialien die Defektart bestimmt werden, welche mögliche Anwendungen bezüglich des *nanoengineering* liefern könnte. Desweiteren wurden neuartige, ungewöhnliche Effekte bezüglich der Wechselwirkung von hochgeladenen Ionen mit Oberflächen beobachtet. Diese liefern die Grundlage für weiterführende Experimente zur Erforschung der Wechselwirkung (s. Kapitel 6).¹

¹ Diese Arbeit ist im Rahmen des Projektes „A6“ des Sonderforschungsbereich (SFB) 616: „Energiedissipation an Oberflächen“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt worden.

2. Grundlagen der Ionen-Oberflächen-Wechselwirkung

Ionenstrahlen werden seit Jahrzehnten in diversen Anwendungsgebieten benutzt. Eine mit der Zeit bedeutender gewordene Anwendung ist die Modifizierung von Oberflächen und Festkörpern durch Ionenstrahlen. Durch die Abbremsung der Ionen in einem Material kann Energie übertragen werden, welche zur Modifizierung des Materials führt. Das Verständnis der Wechselwirkung der Ionen mit Oberflächen nimmt hierfür eine wichtige Rolle ein, um weitere gezielte Modifizierungen möglich zu machen, aber auch neue Anwendungen zu eröffnen.

Es ist bekannt, dass Ionen durch Energieabgabe in einem Material abgebremst werden. Dieser Energieübertrag (-verlust) ist abhängig von der Geschwindigkeit bzw. kinetischen Energie E_{kin} der Ionen und wird als *stopping power* ($S = \frac{dE}{dx}$) oder auch Bremskraft bezeichnet. In Abbildung 2.1 ist der Energieverlust pro Wegstrecke exemplarisch für Xenon-Ionen in einem Festkörper aus Kohlenstoff als Funktion von E_{kin} dargestellt. Es wird zwischen *nuclear stopping* und *electronic stopping* unterschieden, wobei *nuclear stopping* die Wechselwirkung des Ions mit den Atomen des Materials über Stoßprozesse beschreibt. Das *electronic stopping* umfasst die Wechselwirkung des Ions mit dem elektronischen Systems des Materials. Wie an Abbildung 2.1 zu erkennen ist, dominiert im unteren Energiebereich (der Größenordnung keV) die Abbremsung über *nuclear stopping*. Mit steigender Energie nimmt der Beitrag des *electronic stopping* zu und wird üblicherweise in Größenordnungen von MeV dominant. Ionen in diesem Bereich werden *swift heavy ions* (SHI) genannt und werden typischerweise in großen Beschleunigeranlagen erzeugt. Strukturelle Modifikationen durch die Abbremsung von SHI wurden in den letzten Jahren in diversen Materialien beobachtet, z.B. in CaF_2 , SrTiO_3 und Graphen [20, 21, 22, 23]. Die Eindringtiefe dieser schnellen Ionen liegt üblicherweise im Bereich von einigen μm , wobei die Energieabgabe kontinuierlich ist und somit Ionenspuren erzeugt werden können. Der Bereich des *nuclear stopping* wird von einfach geladenen, mit kleinen Spannungen beschleunigten Ionen abgedeckt. Die Eindringtiefe liegt eher in der Größenordnung von Nanometern. Bei der Wechselwirkung treten vorwiegend Stöße mit den Atomen auf, welche in Stoßkaskaden unter der Oberfläche resultieren, aber teilweise auch elektronische Anregungen erzeugen [24, 25, 26]. Hochgeladene Ionen bilden aufgrund der in den folgenden Abschnitten beschriebenen Wechselwirkungsprozesse einen Spezialfall in diesem Bild.

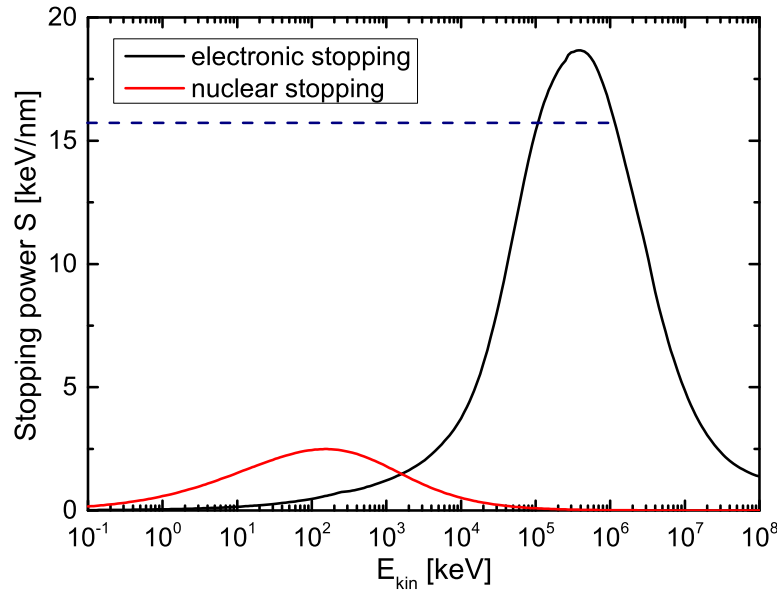


Abbildung 2.1.: Bremsverhalten von Xe-Ionen in einem Festkörper aus Kohlenstoff. Die *Stopping Power* S ist abhängig von der kinetischen Energie E_{kin} der Projektile dargestellt. Für niedrige Werte von E_{kin} überwiegt in der Regel das *nuclear stopping*, für $E_{\text{kin}} > 1$ MeV dominiert das *electronic stopping*. Die hypothetische *stopping power* eines HCl ist in blau skizziert.

2.1. Hochgeladene Ionen

Hochgeladene Ionen (*highly charged ions*, HCI) besitzen ein enormes „Potential“, welches sich nicht nur aus ihren vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten ergibt, sondern in erster Linie aus ihren besonderen Eigenschaften und ihrer Wechselwirkung mit Materie. Neben ihrer kinetischen Energie, welche sich aus der Beschleunigung bestimmt, besitzen sie potentielle Energie (E_{pot}), welche aus der Coulomb-Wechselwirkung des Atomkerns und seiner Elektronen resultiert. Falls Elektronen aus diesem ursprünglich neutralen Gebilde des Atoms entfernt werden, verbleibt ein positiv geladenes Ion mit einer potentiellen Energie, die der Ionisationsenergie des Elektrons entspricht. Diese (interne) im HCI gespeicherte, potentielle Energie steigt rapide mit der Anzahl der entfernten Elektronen an, so dass je nach Ladungszustand ein höchst energiereiches Projektil entstehen kann.

Es existieren keine eindeutigen Grenzen, ab wann ein Ion als hochgeladen bezeichnet werden kann. So wird in der Regel ein Ion mit einer Ladung $q \gg 1$ als hochgeladen bezeichnet. Je nach Ladungszustand q (Anzahl der zur Neutralisation fehlenden Elektronen) kann ein HCI zwischen wenigen eV und mehreren 10 keV potentielle Energie besitzen. Diese setzt sich zusammen aus den einzelnen Ionisierungsenergien E_I^i , die aufgebracht werden mussten, um den jeweiligen Ladungszustand zu erreichen. Die Summe dieser Energien bildet das Potential eines HCI:

$$E_{\text{pot}}(q) = \sum_{i=1}^q E_I^i \quad (2.1)$$

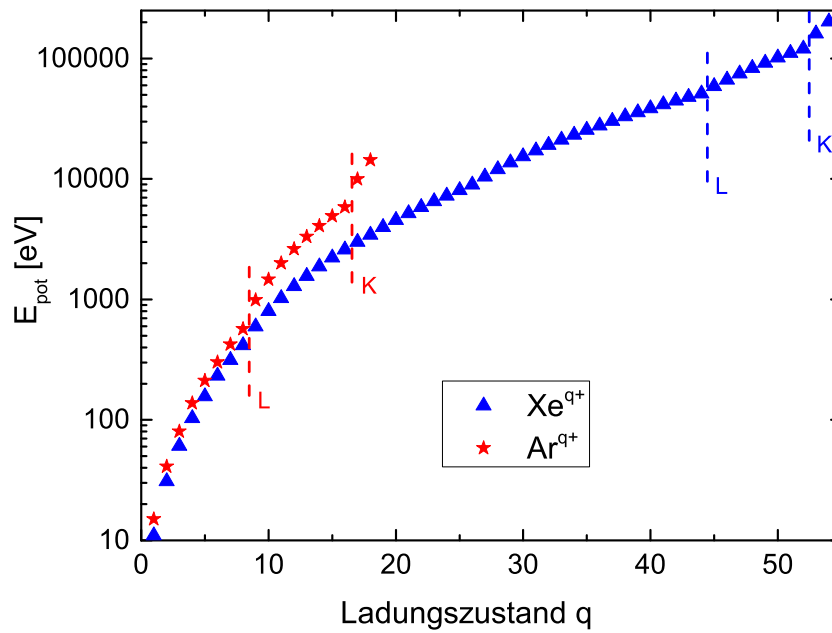


Abbildung 2.2.: Verlauf der potentiellen Energie für Ladungszustände q von Xenon und Argon. Die Werte für E_{pot} sind der Übersichtlichkeit halber logarithmisch dargestellt. Sprünge von E_{pot} zwischen einzelnen Atomshalen sind teilweise markiert. Daten sind aus [27] entnommen, wo sie mit GRASP [28] berechnet wurden.

Aufgrund der im Atom herrschenden Coulomb-Wechselwirkung und der Abschirmung der Elektronen, ist E_I^i abhängig davon, wie viele Elektronen bereits aus dem Gebilde entfernt wurden. Je mehr Elektronen entfernt wurden, desto schwächer ist die Abschirmung der Kernladung durch die verbliebenen Elektronen und desto stärker sind die verbliebenen Elektronen gebunden. So muss zu hohen Ladungszuständen hin immer mehr Energie aufgewendet werden, um ein weiteres Elektron herauszulösen. Diese Energie ist dann wiederum im HCI als E_{pot} gespeichert und führt zu dem in Abbildung 2.2 dargestellten Verlauf. Die Werte wurden aus [27] entnommen, wo sie mit dem Computer-Code GRASP [28] berechnet wurden. Aufgrund der Stabilität von gefüllten Schalen zeigt der Verlauf von E_{pot} immer eine Sprungstelle, sobald eine neue Schale ionisiert wird, wie z.B. bei Xe zwischen $q = 44$ und 45 , dem Übergang von M - zur L -Schale entsprechend. Solch hochgeladene Ionen werden üblicherweise in speziellen Ionenquellen erzeugt. Abhängig von der Art der Ionenquelle sind HCI denkbar, welche wasserstoffähnlich bis zu nackten Atomkernen vorliegen können und somit für große Kernladungszahlen Z enorme potentielle Energien besitzen könnten. Diese können in speziellen Fällen Energiedichten erzeugen, welche mit denen kurzer Laserpulse vergleichbar sind bzw. diese übersteigen. Die kinetische Energie eines Ions spielt eine entscheidende Rolle für die Art der Wechselwirkung mit Oberflächen. Wie bereits erwähnt wurde, bestimmt die Größe von E_{kin} die Grenze bzw. den Übergang zwischen *nuclear stopping* und *electronic stopping*. In Energiebereichen des *nuclear stopping* ist es für hochgeladene Ionen möglich, dass als dominierende Wechselwirkung nicht die des *nuclear stopping* wirkt, sondern die der potentiellen Energie des HCI mit der Oberfläche (siehe Abbildung 2.1). Letztere führt zu einer elektronischen Anregung in der Oberfläche. Diese ist in Abbildung 2.1 (blau)

lediglich skizziert, da weder der Einfluss von E_{kin} im Detail bekannt ist, noch die Abmessungen des Volumens der Deponierung (in der Größenordnung von nm^3). Durch die große, zur Verfügung stehende potentielle Energie werden je nach Ladung des HCI erhebliche Energieeinträge pro Strecke erwartet. In diesem Falle wurde für Abbildung 2.1 angenommen, dass E_{pot} in einer wenige nm umfassenden Anregungszone deponiert wird und für hochgeladenen Ionen somit zu einer äquivalenten *stopping power* im Bereich von 10-20 keV/nm führen kann.

Trotz dieser Unsicherheit des Anregungsvolumens ist davon auszugehen, dass mit zunehmendem q die elektronische Anregung durch E_{pot} gegenüber dem Beitrag des *nuclear stopping* dominiert. In dieser Arbeit liegt das Hauptaugenmerk auf einer von E_{pot} dominierten Wechselwirkung, so dass möglichst hochgeladene und langsame HCI erzeugt werden bzw. zusätzlich abgebremst werden (um E_{kin} gering zu halten). Der Begriff des „langsamen“ HCI ist ebenfalls nicht klar definiert. Übliche Faustregeln besagen, dass der Begriff „langsam“ alle Geschwindigkeiten beinhaltet, die unterhalb einer atomaren Einheit (1 a.u.) liegen, also $< 2,18 \cdot 10^6$ m/s. Ebenfalls wird versucht, den Beitrag des *nuclear stopping* möglichst vernachlässigbar zu halten oder wenigstens im Bereich von $E_{\text{kin}} < E_{\text{pot}}$ zu arbeiten. Letzteres ist in dieser Arbeit an der Duisburger Ionenstrahlanlage noch nicht gelungen. In Zukunft wird dieser Bereich aber durch eine Abbremsung der Ionen zugänglich sein.

Um die Vielfalt der Anwendungsmöglichkeiten von HCI außerhalb des Rahmens dieser Arbeit hervorzuheben, sollen hier beispielhaft einige interessante Projekte vorgestellt werden. Diese erstrecken sich von der Astrophysik über die Mikroskopie bis zu Atomuhren.

Mit der Entstehung und Erzeugung von hochgeladenen Ionen innerhalb eines Plasmas beschäftigen sich z.B. Plasma- und Astrophysiker, um Prozesse zu simulieren, die bei der Explosion von Sternen oder Kollision von Galaxien entstehen. Die hierdurch emittierte, teilweise hochenergetische Strahlung kann charakteristische Spektren annehmen. Um hierzu vergleichbare Daten zu erlangen, werden ähnliche Prozesse innerhalb von Ionenquellen erzeugt, womit Übergangsraten und spektroskopische Analysen von Photonen innerhalb des Elektron-Ion-Plasmas untersucht werden können. In diesem Zusammenhang werden bevorzugt Ionenquellen wie die in dieser Arbeit verwendete EBIT (siehe Abschnitt 3.1) benutzt [1], in denen über geeignete Potentiale die Ionen in einer Falle eingesperrt werden.

Ähnliche Eigenschaften von eingesperrten Ionen in einem unterschiedlichen Anwendungsgebiet nutzen Dzuba *et al.* [29, 30] zur Entwicklung einer hoch-präzisen Atomuhr. Diese basiert auf der Entdeckung von verbotenen, optischen Übergängen zwischen eingesperrten HCI, welche als „Uhren“-Übergänge bzw. Speicherung einer Frequenz dienen könnten. Durch den Einsatz von HCI zur Speicherung einer festen Frequenz soll die Genauigkeit einer Atomuhr auf 10^{-19} verbessert werden. Zur Analyse von Oberflächen wird Mikroskopie mit hochgeladenen Ionen betrieben [31, 32]. Hierbei dienen HCI in erster Linie als Anregung der Oberfläche zur Emission von Sekundärelektronen und anderen geladenen Teilchen. In Verbindung mit positionssensitiven Detektoren für Elektronen und ToF-SIMS-Techniken¹ [33] können Eigenschaften der Oberfläche untersucht werden. Ei-

¹ToF: *time of flight*, SIMS: *secondary ion mass spectroscopy*

ne weitere Anwendung ist der Einsatz von HCI in der Lithographie [34]. Nach Beobachtung einer effektiveren Wirkung in der Ionenstrahlolithographie durch den Einsatz von HCI anstelle von einfach geladenen Ionen scheinen HCI auch in diesem Bereich Vorteile zu bieten. Für einen umfassenden Bericht zu HCI und deren Anwendungsmöglichkeiten wird auf die Arbeit von Gillaspy [1] verwiesen.

Die folgenden Abschnitte behandeln das aktuelle Verständnis der grundlegenden Prozesse der Wechselwirkung von hochgeladenen Ionen mit Oberflächen, welches sich durch jahrzehntelange Forschung auf diesem Gebiet von verschiedenen Arbeitsgruppen entwickelt hat. Zum Zwecke dieser Grundlagenforschung etablierten sich unterschiedliche experimentelle Methoden, mit welchen einzelne Prozesse der Wechselwirkung identifiziert und untersucht werden konnten. Diese beinhalten u.a. die Detektion der Emission von Teilchen (Elektronen, Ionen, Atome/Cluster), die Detektion von emittierter Strahlung oder auch die Analyse von Nanostrukturen auf der Oberfläche, welche teilweise nach einem HCI-Einschlag zu beobachten sind.

2.2. Wechselwirkungsprozesse zwischen HCI und Oberflächen

Bei dem Einfall eines HCI auf ein Material finden bereits oberhalb der Oberfläche elektronische Übergänge zwischen dem HCI und dem Elektronensystem des Materials statt. Aus Messungen zum HCI-Einfall auf Metallen von Hagstrum [35, 36, 37] konnten unterschiedliche elektronische Übergänge zwischen Projektil und Oberfläche abgeleitet werden. Im Folgenden werden die Prozesse skizziert und im weiteren Verlauf dieses Abschnitts im Rahmen von anerkannten Modellen erläutert. Umfassende Überblicksartikel zu diesem Thema sind von Arnau *et al.* [38] und Aumayr und Winter [39, 40, 10] zu finden.

Mögliche Prozesse sind:

- Resonante Neutralisation, RN (Abbildung 2.3a)
Sobald das HCI so nah an der Oberfläche ist, dass sich die elektronischen Zustände überlappen, können Elektronen der Oberfläche resonant in freie Zustände des HCI übergehen. Dieser Prozess ist einer der ersten in einer Sequenz aus Folgeprozessen und bildet die Basis des Hohlen-Atom-Modells (*hollow atom*, HA) [2]. Die Elektronen gehen vom Valenzband der Oberfläche in hoch angeregte Zustände (Rydberg-Zustände) des HCI über, wobei sich zwar jeweils q verringert, aber dennoch potentielle Energie durch die Besetzung von angeregten Zuständen im Projektil verbleibt. Die ersten Übergänge finden wegen der gegebenen Potentiale nahe der Fermi-Kante E_F statt.
- Resonante Ionisation, RI (Abbildung 2.3a)
Der umgekehrte Prozess zur RN wird als RI bezeichnet. Elektronen in Zuständen des HCI gehen in freie Zustände der Oberfläche über, wobei sich der Ladungszustand des Projektils um eins erhöht. Da üblicherweise keine freien Zustände in der Oberfläche verfügbar sind, die resonant vom HCI erreicht werden können, ist dieser

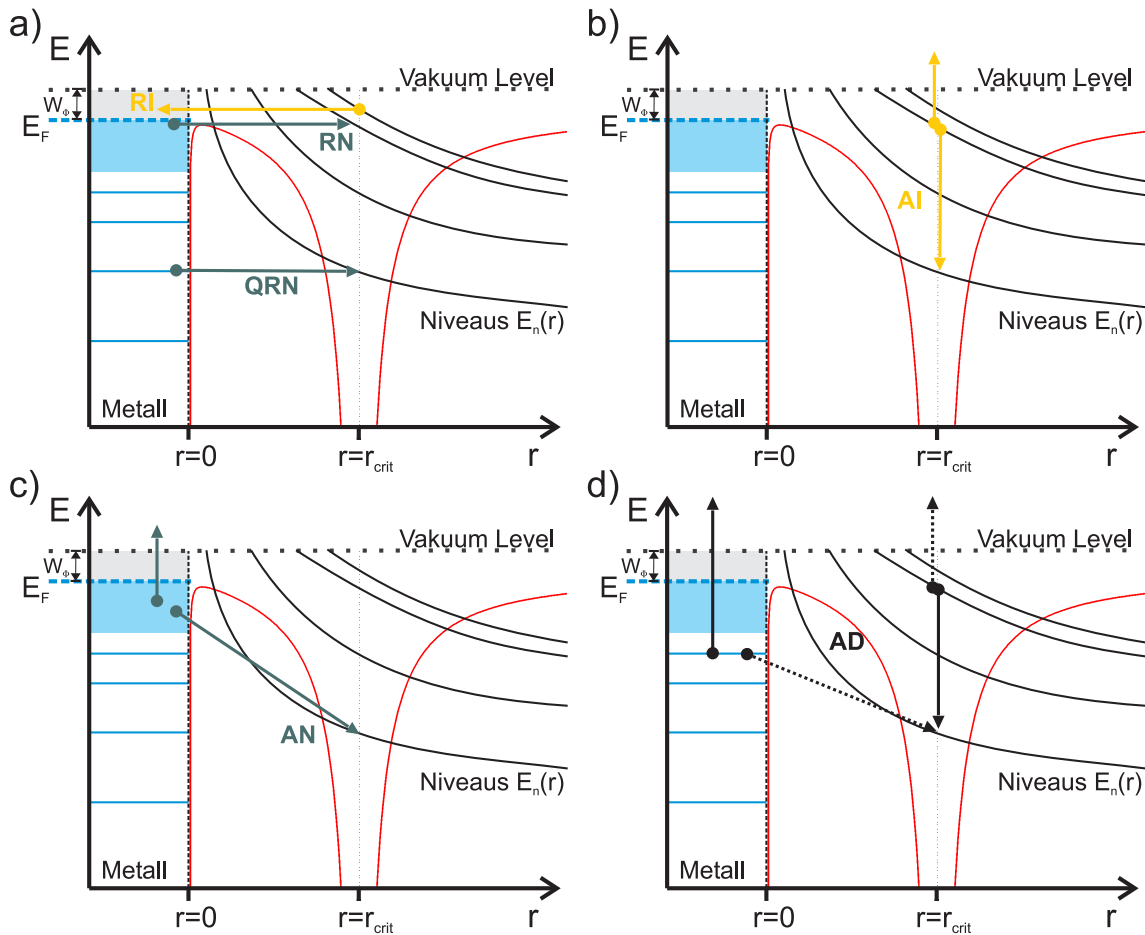


Abbildung 2.3.: Elektronische Übergänge bei der Annäherung eines HCl an ein Metall. Das effektive Potential während der Annäherung ist für einen festen Abstand des HCl von der Oberfläche bei $r = r_{\text{crit}}$ in rot dargestellt. Für ein Ion an der Position $r \leq r_{\text{crit}}$ wird die Potentialbarriere so weit abgesenkt, dass Elektronen am Fermi-niveau resonante Übergänge machen können. Die Energieniveaus für n im HCl sind als Funktion vom Abstand r dargestellt und verschieben sich durch die Spiegelladung und Abschirmungseffekte der Metallelektronen (siehe Seite 17).

Prozess nur für Zustände oberhalb der Fermienergie möglich. Somit müssen sich schon angeregte Elektronen z.B. durch vorherige RN im HCI befinden.

- Auger-Neutralisation, AN (Abbildung 2.3c)
Elektronen können aus Zuständen der Oberfläche in tief liegende HCI-Zustände übergehen und die dadurch gewonnene Energie auf ein weiteres Elektron der Oberfläche übertragen, welches emittiert wird. Dieser Übergang ist nur möglich, falls die Bindungsenergie des vom Elektron besetzten HCI-Zustands (E_B) mindestens doppelt so groß ist wie die zweifache Austrittsarbeit W_Φ der Oberfläche. Der Ladungszustand des Projektils verringert sich um eins, ein Elektron wird ins Vakuum emittiert.
- Auger Abregung (*Auger De-Excitation*), AD (Abbildung 2.3d)
Befinden sich bereits angeregte Elektronen im HCI, können diese unter Beteiligung eines weiteren Elektrons relaxieren. Dabei wird entweder das angeregte HCI-Elektron emittiert und ein Oberflächen-Elektron geht in einen tief liegenden HCI-Zustand über. Oder das HCI-Elektron geht in einen niedrigeren Zustand über, wobei ein Elektron der Oberfläche emittiert wird. In beiden Fällen muss die Energiedifferenz $\Delta E = |E_2 - E_1|$ beider beteiligten HCI-Zustände E_1 und E_2 mindestens größer sein als die Austrittsarbeit W_Φ des Oberflächenmaterials. Da bei diesen Übergängen jeweils zwei definierte Zustände des HCI beteiligt sind, würde eine Energieanalyse der bei diesen Prozessen emittierten Elektronen direkt die Zustandsdichte des Oberflächenmaterials liefern. Bei AD bleibt q unverändert und ein Elektron wird emittiert.
- Autoionisation, AI (Abbildung 2.3b)
AI ist die Abregung eines zuvor durch Prozesse wie RN erzeugten angeregten Teilchens. Hierbei relaxieren Elektronen des HCI unter Emission eines oder mehrerer weiterer Elektronen des Projektils. Die gewonnene Energie $E_{\text{kin}}^{\text{AI}}$ aus der Differenz der Bindungsenergien E_1 und E_2 beider Zustände erhält das emittierte Elektron als kinetische Energie. Der Ladungszustand des Projektils erhöht sich zusätzlich um eins.
- Quasi-resonante Neutralisation, QRN (Abbildung 2.3a)
Sobald der Abstand zwischen HCI und Oberfläche so gering wird, dass sich die Orbitale innerer, energetisch tief liegender Zustände überlappen, können Elektronen zwischen diesen von der Oberfläche ins HCI übergehen. Der Ladungszustand des HCI verringert sich um eins. Aufgrund des notwendigen Überlapps ist dieser Prozess erst kurz vor bzw. während des Einschlags in der Oberfläche zu erwarten.
- Strahlender Übergang (*Radiative De-Excitation*), RD
Neben den Abregungsprozessen durch Auger-Übergänge sind ebenfalls strahlende Übergänge unter Emission hochenergetischer Strahlung möglich. Dabei geht ein Elektron von einem angeregten Zustand mit der Energie E_i in einen energetisch tiefer liegenden Zustand mit der Energie E_f über, wobei ein Photon mit der Energie $\hbar\omega = |E_i - E_f|$ emittiert wird. Die Übergangsraten für strahlende Übergänge sind abhängig von der Kernladung Z des HCI, $\propto Z^4$. Somit ist RD für leichte Atome

sehr gering, so dass AD wahrscheinlicher ist. Dennoch konnten schon strahlende Übergänge experimentell nachgewiesen werden [38] und trugen zur Postulierung des später folgenden Modells des Hohlen Atoms bei (siehe Abschnitt 2.2.1). RD ist erst kurz vor der Oberfläche (für kleine r) zu erwarten, wenn hochenergetische Zustände des Projektils relaxieren.

Einige der oben genannten Prozesse erzeugen Sekundärelektronen (AI, AN, AD), die entweder von der Oberfläche oder aus Projektil-Zuständen emittiert werden. Diese Emission wird in der Literatur *potential electron emission* (PE) [10, 41, 39, 42] genannt, da sie vor allem von E_{pot} abhängt und keine minimale E_{kin} benötigt. Das Gegenstück dazu liegt in der *kinetic electron emission* (KE), welche hauptsächlich durch E_{kin} bestimmt wird [26, 43]. Durch intensive Experimente bezüglich der Elektronenemission durch HCI-Einfall in Oberflächen wurden die oben genannten Prozesse identifiziert und weiter untersucht. Dabei sind vor allem erste Arbeiten von Hagstrum [37, 44] hervorzuheben. Intensive Untersuchungen folgten um die 1990er Jahre bezüglich der Elektronenemission [45, 46, 47, 48, 49, 50] bzw. der Auger-Elektronenemission [51, 52, 53, 54, 55]. Für Ausbeuten γ_{el} der Elektronenemission bei HCI-Beschuss von Metallen wurde eine Verringerung mit zunehmender Geschwindigkeit v der HCI beobachtet als auch eine lineare Zunahme mit der potentiellen Energie [46, 56, 47], wobei diese Linearität für große Geschwindigkeiten v zusammenbricht (γ_{el} nimmt schwächer mit E_{pot} zu). Durch Modellrechnungen konnte diese Abweichung mit einer v -abhängigen Ausbeute der AI-Übergänge in Verbindung gebracht werden. Bei ansonsten nahezu unabhängigen Beiträgen zu γ_{el} sinkt der Beitrag der AI mit zunehmendem v .

Neben ersten Nachweisen zur Emission von Augerelektronen, die durch HCI initiiert wurden [57, 45, 58, 55], ergaben weitere Analysen der Augerspektren Hinweise auf den zeitlichen Verlauf der Prozesse. So konnte festgestellt werden, dass ein größerer Anteil der gesamten Augerelektronen erst direkt an bzw. unter der Oberfläche emittiert wird und nur ein geringer Anteil (10%) oberhalb der Oberfläche [51, 59, 60]. Ebenso belegten Augerspektren, dass K -Schalen der einfallenden HCI erst in direktem Kontakt mit der Oberfläche gefüllt werden [51]. Aus Experimenten bezüglich der elektronischen Übergänge zwischen HCI und Oberfläche unter streifendem Einfall konnten Abschätzungen zu Zeitskalen der Neutralisationsprozesse eines HCI an der Oberfläche gemacht werden [61, 62]. Hierzu wurden die Ladungszustände der gestreuten Ionen untersucht, die für eine vom Winkel und der Geschwindigkeit abhängige Dauer in Wechselwirkung mit der Oberfläche standen. Verteilungen dieser Ladungszustände ergaben, dass ein Großteil der an der Oberfläche gestreuten Ionen nahezu komplett neutralisiert wurde. Die Verteilungen waren für Ar-Ionen mit anfänglichen Ladungszuständen von $q = 4-15$ nahezu unabhängig vom anfänglichen q . Erst bei sehr hohen $q \geq 16$ ergaben sich leichte Verschiebungen der Verteilungen nach der Streuung zu $q = 3$ [62]. Dahingegen war eine Abhängigkeit von v zu beobachten. Für größere v ergaben sich leicht verschobene Ladungsverteilungen zu höheren q hin, was auf eine nicht vollständige Neutralisation hindeutete. Daten von Folkerts *et al.* [61] zeigten ähnliche Ergebnisse und lieferten in Verbindung mit Rechnungen eine abgeschätzte Zeit für die Neutralisation von ca. 30 fs. Beide genannten Arbeiten liefern Hinweise darauf, dass innere Schalen des HCI erst in

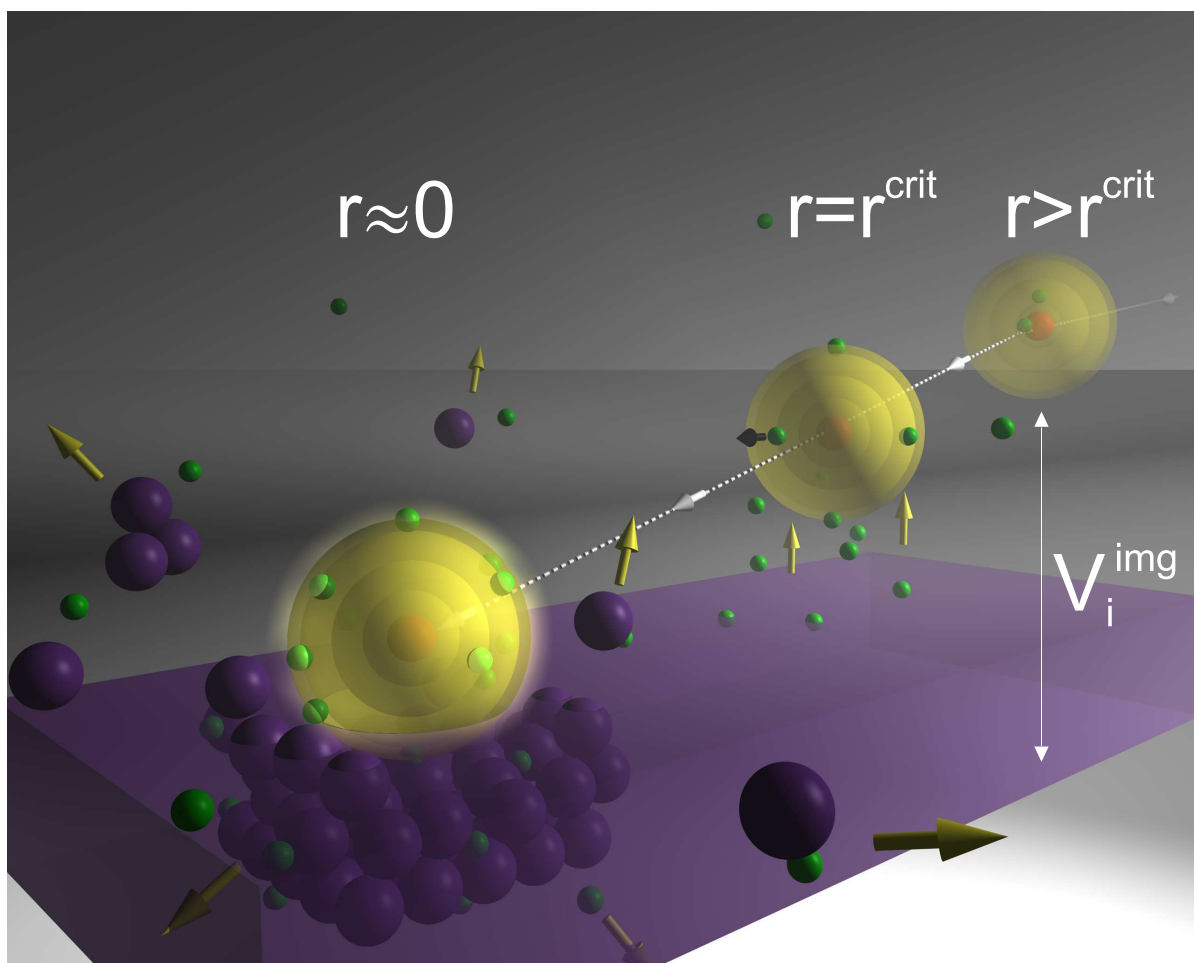


Abbildung 2.4.: Szenario der Formierung eines Hohlen Atoms bei Annäherung eines HCI an eine Oberfläche. Angedeutet sind die Beschleunigung durch die Spiegelladung, elektronische Übergänge und die Emission von Elektronen (grün), Atomen und Ionen (violett).

direktem Kontakt mit der Oberfläche über *side feeding*-Prozesse (s. Seite 14) befüllt werden. Weitere Daten zur Neutralisation von Oberflächen wurden aus Transmissionsexperimenten von hochgeladenen Ionen durch Kohlenstoff-Folien erlangt. Hierzu wurde der verbleibende Ladungszustand nach Passage der Folien analysiert. Mit Kenntnis der Flugzeit innerhalb der Folien konnten von der Geschwindigkeit abhängige Neutralisationszeiten abgeleitet werden. Diese Neutralisationszeiten lagen im Bereich von einer fs [63] bis zu 20 fs [64, 33].

2.2.1. Hohles Atom und classical over-the-barrier Modell

Aus den gewonnenen Erkenntnissen entwickelte sich das Modell des hohlen Atoms (siehe Schema in Abbildung 2.4), *hollow atom* (HA), welches sich bei Annäherung eines HCI an eine Oberfläche bildet und als erstes von Briand [2] zur Erklärung der Emission von Röntgenstrahlung bei dem Einschlag von Ar^{17+} -Ionen in Silber beschrieben wurde.

Burgdörfer *et al.* entwickelten das *classical over-the-barrier* (COB)-Modell [3], welches die einzelnen Schritte der Neutralisation und Abregung von HCI an Oberflächen qualitativ beschreibt.

Nähert sich ein HCI einer Oberfläche wird es zusätzlich durch seine Spiegelladung beschleunigt [65], welche durch Ladungsverschiebung an der Oberfläche entsteht. Aufgrund der Potentiallandschaft zwischen HCI und Oberfläche können ab einem kritischen Abstand r_{crit} des Ions (siehe 2.3) die oben genannten Prozesse ablaufen, von denen RN als erstes stattfindet. In Abbildung 2.3 ist das Potential als Momentaufnahme des Annäherungsverlaufs in rot für $r = r_{\text{crit}}$ dargestellt, während die Energieniveaus n den Verlauf für r bei der Annäherung widerspiegeln. Wenn für einen bestimmten Abstand r des HCI von der Oberfläche das Potential so weit abgesenkt ist, dass das lokale Maximum des Potentials in den Bereich der Fermienergie kommt, tritt RN auf. Hierdurch bildet sich zunächst ein hohles Atom (HA), da Elektronen über RN hoch liegende Rydberg-Zustände besetzen. Das vorwiegend aus leeren inneren Schalen und hoch angeregten, besetzten Zuständen bestehende Teilchen wird auch Rydberg-Atom genannt. Das HA ist sehr kurzlebig und entwickelt sich dynamisch durch kontinuierliches Ablaufen zahlreicher Prozesse. Durch AI kann es erneut unter Emission von Elektronen ionisiert werden und wird anschließend wiederum durch RN neutralisiert. Bei dieser dynamischen Entwicklung wird abhängig von q eine Vielzahl von emittierten Elektronen erzeugt, welche die zur Neutralisation von q benötigte Anzahl weit übersteigen kann. So wurde experimentell bei dem Einschlag von Th^{80+} auf Gold-Oberflächen für jedes eingeschlagene HCI eine Anzahl von über 300 emittierten Elektronen nachgewiesen [49, 48].

Nahe an der Oberfläche wird das HA durch das Elektronengas des Metalls abgeschirmt und es kommt zu sogenannten *peel off*-Prozessen der Rydberg-Zustände. Hierbei werden alle Elektronen abgestreift, welche sich auf Radien hoher Quantenzahl befinden und deren Orbitalradien somit die Distanz der Abschirmwolke überschreiten. Diese ist durch die charakteristische Abschirmlänge für Oberflächenplasmonen gegeben: v_F/ω_p (v_F Fermigeschwindigkeit, ω_p Plasmonfrequenz) [66, 67]. Die Besetzung der inneren Zustände erfolgt vor allem durch Auger-Übergänge, aber auch (je nach Kernladung Z , siehe Seite 12) durch Emission von Röntgenstrahlen. Hierbei werden zum einen Augerelektronen im Bereich von keV emittiert. Zum anderen werden weitere Elektronen im Bereich von wenigen eV in der Oberfläche angeregt bzw. ebenfalls emittiert.

Da der gesamte Prozess der Neutralisation und Abregung innerhalb von mehreren fs stattfindet, lassen sich einzelne Phasen nicht eindeutig trennen. Dennoch wird aus den oben erwähnten experimentellen Daten deutlich, dass zwischen *above surface*- und *below surface*-Prozessen unterschieden werden kann. So werden oberhalb der Oberfläche hauptsächlich niederenergetische Elektronen durch AI erzeugt. Im direkten Kontakt bzw. nahe an der Oberfläche dominieren Auger-Prozesse unter Emission von schnellen Elektronen, peel-off und teilweise auch strahlende Prozesse (je nach Ionenelement). Zusätzlich wird durch den zunehmenden Überlapp der Oberflächen- und Projektilorbitale ein weiterer Prozess möglich, bei welchem OberflächenElektronen unbesetzte, tief liegende Projektilzustände besetzen. Dieser mit *side feeding* bezeichnete Prozess wird aber eher für Zustände der M-Schale in Betracht gezogen [62].

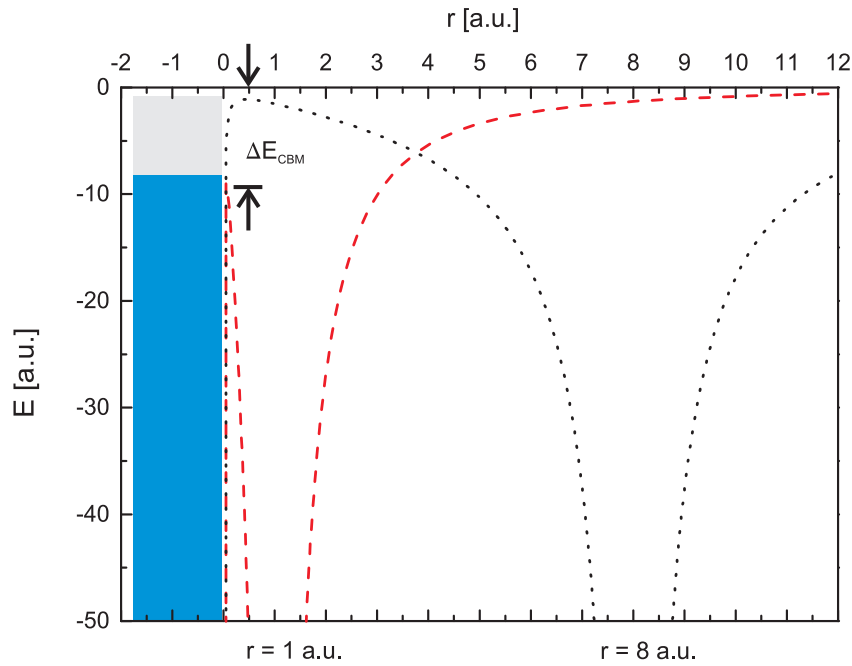


Abbildung 2.5.: Potentialverläufe bei der Annäherung eines HCI an ein Metall, berechnet mit dem COB-Modell aus Gleichung 2.2 für $q = 40$ und Abstände $r = 8$ a.u. und 1 a.u. Der blaue Balken skizziert das Valenzband eines Metalls. E_{CBM} gibt die Potentialbarriere an, welche erst für $r \approx 1$ a.u. so weit abgesenkt ist, dass Elektronen vom Valenzband des Metalls in Projektilezustände übergehen können.

Durch dieses Szenario wird die potentielle Energie eines HCI in elektronische Anregungen in der Oberfläche und ebenso in kinetische Energie emittierter Elektronen transferiert. Diese Anregung ist sehr lokal und findet in wenigen nm^3 der Oberfläche statt [41, 38, 10, 68]. Es wird angenommen, dass die kinetische Energie der Ionen die Tiefe der Deponierung der Anregung beeinflusst. Desweiteren ist die Ausbeute der Elektronenemission durch E_{pot} stark von E_{kin} abhängig. Je länger das HCI über der Oberfläche im Wechselwirkungsbereich ist, desto mehr Elektronen können im Zuge des Neutralisations/Abregungs-Szenarios sowohl von der Oberfläche als auch aus Zuständen des HA emittiert werden.

COB-Modell

Das COB-Modell [3] beschreibt mit Hilfe von effektiven Potentialen die Neutralisation eines HCI bei der Annäherung an ein Material. Dieses wurde zunächst, wie auch das obige Szenario der Annäherung, auf Basis experimenteller Daten für metallische Oberflächen entwickelt und später auf Dielektrika erweitert [69]. Im Folgenden soll es beispielhaft für Metalle erläutert werden.

Das ursprünglich für Einelektronenprozesse bei Ion-Atom-Kollisionen [70] entwickel-

te COB-Modell liefert über klassisch erlaubte, elektronische Übergänge in Coulomb-Potentialen gute Ergebnisse zu genanntem Neutralisations-Szenario. In erster Linie gilt dieses Modell für Prozesse über der Oberfläche. Nähert sich ein HCI einer Oberfläche, kommt es zu einer kollektiven Bewegung des Elektronengases an der Oberfläche, wodurch sich eine Bildladung V_i^{img} ausbildet. Diese langreichweitige Bildladung führt unter anderem zu einer Beschleunigung in Richtung Oberfläche. Abbildung 2.5 zeigt das auf ein Elektron wirkende Potential V_{CBM} bei Annäherung eines HCI an ein Metall für zwei verschiedene Abstände r (berechnet mit dem COB-Modell aus Ref. [71]). Das Potential setzt sich zusammen aus dem Potential des Ions selbst (V_i), dem Bildladungspotential (V_i^{img}) und dem Bildladungspotential des Elektrons (V_e^{img}), welches als Testladung betrachtet wird:

$$V_{\text{CBM}}(r') = V_i + V_i^{\text{img}} + V_e^{\text{img}} = -\frac{Q}{|r' - r|} + \frac{Q}{|r' + r|} - \frac{1}{4r'} \quad (2.2)$$

Betrachtet wird die Wirkung der Potentiale auf die Testladung e , welche sich an der Position r' befindet. Das Ion mit der Ladung q befindet sich an der Position r . Das Potential aus Abbildung 2.5 ist im Detail für die Annäherung von Xe^{40+} berechnet. Die Bandstruktur ist für ein Metall bei $r < 0$ skizziert (r in a.u.). Je näher sich das HCI an der Oberfläche befindet, desto stärker wird die Vakuumbarriere (hier E_{CBM}) zwischen HCI und Oberfläche abgesenkt. Sobald die Barrierenhöhe kleiner bzw. gleich der Fermienergie E_F des Metalls ist, sind resonante Übergänge zwischen dem besetzten Leitungsband des Metalls bei E_F und dem HCI klassisch erlaubt. Anhand des Potentials V_{CBM} und der Barrierenhöhe lassen sich die vom Material und von q abhängigen kritischen Abstände für RN bestimmen zu

$$r_{\text{crit}}(q) = \sqrt{2q}/W_{\Phi} , \quad (2.3)$$

wobei W_{Φ} die Austrittsarbeit ist (in atomaren Einheiten) [42]. Ab diesem r_{crit} können RN-Prozesse in äußere Zustände übergehen, für deren Quantenzahlen im Rahmen des COB-Modells ebenfalls Abschätzungen gemacht werden können:

$$n_{\text{RN}} = \frac{q}{\sqrt{2W_{\Phi}}} \left(\frac{1}{1 + \frac{q-1/2}{\sqrt{8q}}} \right)^{1/2} . \quad (2.4)$$

Vorherige Tunnelprozesse durch die Potentialbarriere hindurch können vernachlässigt werden [3, 65].

Mit den genannten Annahmen und Modellen lässt sich die Formierung eines hohlen Atoms beschreiben. Durch RN reduziert sich der Ladungszustand des HCI, wodurch sich wiederum r_{crit} reduziert. So erhielte man entlang der Annäherungstrajektorie eine stufenförmige Verringerung des Ladungszustandes q , immer dann wenn der Abstand $r < r_{\text{crit}}$. Eine solche Neutralisation setzt quasi instantane resonante Übergänge voraus und wäre innerhalb weniger fs beendet. Solche Abschätzungen zu Neutralisationszeiten eines HCI bei Annäherung an ein Metall liefern üblicherweise Werte im fs-Bereich [65], so dass davon ausgegangen werden kann, dass ein HCI schon vor dem eigentlichen Eindringen in

die Oberfläche neutralisiert ist. Desweiteren belegen viele Arbeiten, dass das HA beim Eindringen in die Oberfläche weit entfernt vom Gleichgewicht ist und sich immer noch in einem stark angeregten Zustand befindet.

Sowohl die Neutralisation des HCI als auch die Relaxation des HA sind dynamische Prozesse, welche sich abhängig von der elektronischen Landschaft des Oberflächenmaterials und von der Aufenthaltszeit im Wechselwirkungsbereich entwickeln können.

Der vollständigen Relaxation des HCI bzw. HA entgegenwirkend ist die Spiegelladung (oder auch Bildladung). Die aus der Spiegelladung resultierende zusätzliche Beschleunigung in Richtung Oberfläche setzt ein unteres Limit für die Wechselwirkungszeit [48]. Abschätzungen für den Energiegewinn durch die Spiegelladung ergeben

$$\Delta E_{q,\text{img}} \approx \frac{W_\Phi}{3\sqrt{2}} q^{3/2}, \quad (2.5)$$

was auch experimentell bestätigt werden konnte [72]. Aus dem Energiegewinn ΔE lässt sich eine untere Grenze für die Geschwindigkeit und ebenso eine obere Grenze für die Wechselwirkungszeit τ_{max} vor einer Oberfläche bestimmen. Bei einer hypothetisch verschwindenden Anfangsgeschwindigkeit eines Xe^{30+} -Ions (entsprechend 0 eV) wäre der Energiegewinn durch die Bildladung bei Annäherung an eine Ag-Oberfläche ($W_\Phi = 4,3$ eV) $\Delta E_{30,\text{img}} \approx 124$ eV. Für den kritischen Abstand ergibt sich $r_{\text{crit}} \approx 2,6$ nm. Ab dem kritischen Abstand (also dem Beginn der Wechselwirkung) bis zum Auftreffen auf der Oberfläche erhält man eine maximale Flugzeit der Ionen, limitiert durch die Bildladungsbeschleunigung, welche im Bereich von 191 fs liegt.

Durch das Bildladungspotential entsteht ein weiterer Relaxationskanal, da die schwach gebundenen Zustände des HCI sich bei Annäherung an die Oberfläche nach oben verschieben. Ebenso die Abschirmung durch das Elektronengas des Metalls verursacht für kleine r eine solche Verschiebung. Dieses Verhalten ist in Abbildung 2.3 in Form der schwarz dargestellten Energieniveaus skizziert. Bei entsprechend reduziertem Abstand r können Elektronen, die diese äußeren Niveaus besetzen, über das Vakuumniveau promoviert werden. Burgdörfer und Lemell [42] geben die durch eine solche Promotion beeinflusste Bindungsenergie für wasserstoffähnliche Zustände mit Quantenzahl n im Abstand r von der Oberfläche wie folgt an:

$$E_n = -\frac{q_{\text{eff},n}^2}{2n^2} + \frac{q_{\text{eff},n} - 1/2}{2r}, \quad (2.6)$$

wobei $q_{\text{eff},n}$ die effektive Ladung des HCI während des Annäherungsvorgangs ist, welche sich für $r < r_{\text{crit}}$ durch oben beschriebene Prozesse ändern kann.

Obwohl ein Großteil des oben genannten Szenarios und des COB-Modells in erster Linie auf Metalle bezogen ist, kann die Annäherung eines HCI an Isolatoren prinzipiell auf ähnliche Weise behandelt werden. Dabei muss zum einen die unterschiedliche Bandstruktur inklusive der Bandlücke beachtet werden, zum anderen ist eine unterschiedliche Betrachtung der Bildladung notwendig. Aufgrund der energetisch tiefer liegenden besetzten Zustände ist zu erwarten, dass kritische Abstände für RN deutlich geringer sind

als jene von Metallen. Im Gegensatz zu einem Metall sind in einem Isolator keine freien Ladungsträger zur Verfügung, die auf das Potential des sich nähernden HCI reagieren können. Stattdessen findet eine Polarisierung der Oberfläche durch lokalisierte Ladungen statt. Diese Antwort der Elektronen kann durch die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ beschrieben werden. Im Rahmen des COB-Modell wurden von Hägg [69] für ein spezielles Material, LiF, die Potentiale durch die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ angepasst und erfolgreich mit experimentellen Ergebnissen zur Bildladungsbeschleunigung verglichen. Als Beschreibung für r_{crit} konnte folgender Zusammenhang mit $\epsilon(\omega)$ ermittelt werden:

$$r_{\text{crit}} = \frac{(2q\epsilon(7 + \epsilon))^{1/2}}{(\epsilon + 1)W_{\Phi}} . \quad (2.7)$$

Weitere Ansätze, das COB-Modell mit Hilfe von $\epsilon(\omega)$ auf Isolatoren anzuwenden, wurden von Barany [73] und Arnau [38] durchgeführt und ergaben ähnliche Ergebnisse.

Somit lassen sich die bei der Annäherung eines HCI ablaufenden Prozesse in mehrere Abschnitte zusammenfassen:

- Beschleunigung durch die Spiegelladung; limitiert in erster Linie die Wechselwirkungszeit vor der Oberfläche.
- Elektronenaustauschprozesse und Formierung des hohlen Atoms; ab dem kritischen Abstand läuft eine Sequenz aus elektronischen Prozessen ab, beginnend mit RN.
- Abregung des hohlen Atoms und Verschiebung der Energieniveaus; bei der Abregungssequenz werden zum einen Elektronen ins Vakuum emittiert, zum anderen werden heiße Elektronen in der Oberfläche erzeugt. Bevor das Projektil in der Oberfläche einschlägt, ist es üblicherweise schon neutralisiert (HA). Je nach Flugzeit befindet es sich an der Oberfläche in einem mehr oder weniger angeregten Zustand.
- *sub-surface* Prozesse und endgültige Relaxation; in direktem Kontakt bzw. unter der Oberfläche dominieren Auger-Prozesse, *peel-off* und *side-feeding*, welche in schnelle Augerelektronen, langsame Sekundärelektronen und teilweise auch Photonen resultieren.

Als Folge davon ergibt sich je nach verfügbarer, potentieller Energie des HCI eine starke, in der Oberfläche lokalisierte Anregung des elektronischen Systems. Diese liegt entweder in Form von heißen Elektronen in der Oberfläche vor oder in Form von heißen Löchern, welche durch die Emission von Elektronen ins Vakuum zurückbleiben.

2.2.2. Mechanismen der Defekterzeugung und Nanostrukturierung

Wie in obigen Abschnitten bereits erwähnt wurde, führt die Deponierung der potentiellen Energie eines HCI zu einer starken, lokalen elektronischen Anregung der Oberfläche, woraus neben der Emission von Elektronen auch weitere Teilchen, wie z.B. neutrale Atome, Ionen oder Cluster von der Oberfläche abgetragen werden können. Betrachtet man ein Xe^{40+} -Ion ($E_{\text{pot}} = 38,5 \text{ keV}$), welches theoretisch seine komplette potentielle Energie in die Oberfläche transferieren könnte, würden Leistungsdichten von 10^{12} - 10^{13} W/cm^2 erzeugt werden können (ausgehend von einem hypothetischen Anregungsvolumen von 1 nm^2 und einer Zeit in der Größenordnung von 10 fs). Im weiteren Verlauf kann diese Energie vom Anregungszentrum weg transportiert werden oder in irgendeiner Form mit dem Atomgitter wechselwirken. Es ist denkbar, dass einigen Gitteratomen so viel Energie übertragen wird, dass sie ihre Gitterposition verlassen oder aus dem Festkörper emittiert werden. Eine solche, durch die potentielle Energie verursachte Abtragung von Material von der Oberfläche wird als potentielles Sputtern (PS) bezeichnet. Entsprechend wird eine hauptsächlich durch E_{kin} erzeugte Abtragung als kinetisches Sputtern, KS, (durch direkte Stöße) bezeichnet. Im Gegensatz dazu ist aber auch denkbar, insbesondere für metallische Materialien, dass genügend bewegliche Ladungsträger vorhanden sind, die eine elektronische Anregung neutralisieren, bevor ein Energieübertrag an Gitteratome stattfindet und somit kein PS resultiert.

Neben der Detektion von emittierten Teilchen lassen sich häufig Nanostrukturen in der Oberfläche nachweisen, die entweder direkt durch die Abtragung von Atomen zu Stande gekommen sind oder durch anders geartete Bewegungen der Atome im Gitter. Anhand der Ausprägung der Nanostrukturen, ihrer Form und anhand kritischer Schwellwerte, *thresholds*, (für E_{kin} oder E_{pot}) zur Nanostrukturierung lassen sich Rückschlüsse auf die Natur der Wechselwirkung eines Ions mit dem jeweiligen Material ziehen. Diese kann wiederum von E_{pot} oder E_{kin} dominiert sein, abhängig von den Eigenschaften des Oberflächenmaterials und der Ioneneigenschaften. Diese Arbeit beschränkt sich auf Nanostrukturen, welche hauptsächlich durch die potentielle Energie von hochgeladenen Ionen erzeugt werden.

Durch hochgeladene Ionen erzeugte Nanostrukturen sind in den letzten Jahren vor allem auf Isolatoren und Halbleitern entdeckt und untersucht worden. Diese erschienen entweder in Form von Hügeln (*hillocks*) auf CaF_2 [68], Mica [74, 75] oder in Form von Gruben bzw. Löchern (*pits*) in KBr [5] oder PMMA [76]. Kompliziertere Kraterstrukturen wurden auf Si gefunden [77, 78] und in ähnlicher Weise auf TiO_2 [6]. In einem einzigen metallischen Material (Gold) konnten bis jetzt hexagonale Nanostrukturen nachgewiesen werden [79, 80]. Diese wurden zwar durch den Einfall von HCI erzeugt. Dennoch wurden sie aber eher auf den Prozess des *nuclear stopping* und nicht auf die in Abschnitt 2.2 beschriebenen Prozesse des *electronic stopping* zurückgeführt.

Übersichtsartikel zu Nanostrukturierung durch HCI können in folgenden Referenzen gefunden werden [81, 82, 83]. Eine Bestimmung der physikalischen Größen, welche die unterschiedlichen Erscheinungsformen der Nanostrukturen erzeugen, und materialunab-

hängige Modelle sind noch nicht eindeutig ermittelt bzw. in der Entwicklung. Bis jetzt wird die Entstehung der Nanostrukturen von Material zu Material einzeln anhand von verschiedenen Modellen nachvollzogen. Alle Modelle haben die in den vorigen Abschnitten genannte, elektronische Anregung durch die HCI als Ausgangsbasis. Die Unterschiede liegen in den Mechanismen der Umwandlung der elektronischen Anregung in kinetische Energie emittierter Teilchen bzw. der Oberflächenatome.

Coulomb Explosion

Das Modell der Coulomb Explosion (CE) basiert auf einer starken elektronischen Anregung in Form einer ausgeprägten Verarmungszone an Elektronen in einem Material. Durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den verbleibenden Ionen im Festkörper erfolgt eine Repulsion bzw. Bewegung der Teilchen in Form einer Explosion. Das Modell wurde von Fleischer *et al.* [84] vorgeschlagen und von Parilis und Bitensky weitergeführt [85, 86]. Seitdem wird es häufig als Ursache für Nanostrukturen angeführt und diskutiert. Dennoch fehlen bisher eindeutige, experimentelle Daten.

Die starke Verarmung an Elektronen hat eine Repulsion der verbleibenden Ionen zur Folge, wodurch Material abgetragen wird. Ein großer Anteil dieses Materials besteht deshalb aus geladenen Teilchen. Diese können nicht nur in einfach, sondern verstärkt auch in mehrfach ionisierter Form vorliegen. Zusätzlich besteht die Annahme, dass durch die Explosion des Materials eine Schockwelle initiiert wird, die auch zur Abtragung von neutralen Teilchen und Clustern führen kann. Eine experimentelle Messung einer erhöhten Sekundärionenemission (*secondary ion emission*) wäre ein klares Indiz in Richtung CE. In einigen Arbeiten zur Ionen-Wechselwirkung mit H-terminierten Oberflächen, wie z.B. Si-H [87], konnten solche erhöhten Ausbeuten der Emission von Sekundärionen nachgewiesen werden. Messungen zu Ausbeuten auf SiO₂ und Si-H deuten auf eine Abhängigkeit der Sekundärionenausbeuten von der Leitfähigkeit des Materials hin [88], wodurch sich ein Indiz für eine mögliche CE ableiten ließe.

Ein Hauptargument gegen die CE liegt in der zeitlichen Entwicklung eines solchen Prozesses. Es wird allgemein bezweifelt, dass die Lebensdauer τ einer starken Anregung in Form von Löchern groß genug ist, um eine Bewegung der Atome zu verursachen [89]. Die Lebensdauer wird hauptsächlich durch die *screening time* anderer Elektronen, die die Löcher neutralisieren, und somit durch die Leitfähigkeit des Materials bestimmt. Es wird vermutet, dass in jedem Material, Metall oder Isolator, die *screening time* zum Ausgleich der Löcher so klein ist, dass die Atome keine Zeit haben zu reagieren. Dennoch gibt es wenige Arbeiten, in denen ein größeres τ der Löcher erwartet wird. Mochiji [90] und Schenkel *et al.* [33] diskutieren ein größeres τ bei einer Existenz von vielen Löchern in unmittelbarer Nähe, also großer Löcherdichte. Sroubek *et al.* [91] erwägen z.B. Lebensdauern von Löchern bis zu 100 fs in gestörten Ag-Atomgittern. Weitere Indizien für CE liefern Experimente von Tona *et al.* [88, 92, 93], welche für diverse Materialien (Si, SiO₂, TiO₂) mit der CE vereinbare Sekundärionenausbeuten gemessen haben. Diese sind für hoch geladene I^{q+}-Ionen mit bis zu $q = 53$ ermittelt worden. Hier ist anzumerken, dass (aufgrund der großen möglichen Ladungsdichte in der Oberfläche) für sehr hoch ge-

ladene Ionen der Mechanismus der CE als wahrscheinlicher angenommen wird. Ghose *et al.* [94] ziehen zur Erklärung experimentell ermittelter Daten zur Abtragung von dünnen Pt-Filmen durch HCI Rechnungen das Modell der CE heran, woraus Ladungsdichten berechnet werden, die nötig sind um in diesem Material CE zu erzeugen.

Experimentelle, zur CE widersprüchliche Daten wurden von Neidhart *et al.* [95, 96], Cheng *et al.* [97] und Schenkel *et al.* [98, 33] zur Sekundärionenemission ermittelt. Diese sind aufgrund der geringen Ausbeute von geladenen Teilchen nicht konsistent mit dem Modell der CE. So sind z.B. auf LiF die Ausbeuten für neutrale Teilchen um mehrere Größenordnungen höher als für Sekundärionen [95]. Auf Uranoxid konnte zwar eine von E_{pot} abhängige Ausbeute für die Emission von einfach geladenen Sekundärionen nachgewiesen werden, woraus eine mögliche CE abgeleitet werden könnte. Dahingegen beobachtete man unter gleichen Bedingungen ein gegensätzliches Verhalten für das Material GaAs [33].

Eine theoretische Arbeit von Inzepov *et al.* [99] behandelt die Simulation der CE bei der Annäherung von HCI an Oberflächen. Neutralisations- bzw. screening-Zeiten einer durch die HA-Formation erzeugten Raumladungszone innerhalb der Oberfläche werden mit verschiedenen Ansätzen abgeschätzt und als Ausgangspunkt für Molekulardynamiksimulationen (MD) benutzt. So gibt es z.B. eine simple Abschätzung für die Maxwell-Relaxationszeit τ der Neutralisation einer Ladungsdichte: $\tau = \epsilon\epsilon_0/\sigma$ (σ Leitfähigkeit, ϵ_r und ϵ_0 elektrische Permittivität des Materials bzw. des Vakuums). Diese liegt für Metalle im Bereich von < 1 fs, für Halbleiter und Isolatoren deutlich höher (σ entsprechend). Mit diesen Abschätzungen wurden MD-Simulationen zu Abtragungsausbeuten auf Si errechnet, welche relativ gut experimentell ermittelte Daten wiedergeben.

Das Modell der CE ist also nicht universell anwendbar, kann aber möglicherweise für wenige Materialien in Frage kommen. Besonders für die HCI-Wechselwirkung mit lamellaren Materialien wie Graphit [100] oder Mica [101, 74] wird oft über mögliche CE spekuliert.

Non-thermal melting

Einen zur CE ähnlichen Ansatz lieferte Stampfli [102] und berechnete Strukturveränderungen exemplarisch für Graphit. Der verwendete Ansatz besteht darin, dass aus starken elektronischen Anregungen innerhalb eines Materials eine Streckung von Bindungslängen und repulsive Kräfte der Atome resultieren. Daraus entsteht eine strukturelle Instabilität. Für Graphit wurde abgeschätzt, dass eine Anregung von nur 7% der Elektronendichte zu einer solchen Instabilität führen kann. Dies kann zu strukturellen Umwandlungen wie z.B. einem Phasenübergang von HOPG zu Diamant oder in die amorphe Phase führen [102]. Der wesentliche Unterschied zur CE besteht in der Ladungsneutralität der Anregungszone. *Non-thermal melting* verlangt nur eine Anregung des elektronischen Systems, wohingegen die CE eine extreme Verarmungszone an Elektronen verlangt. Dieser grundsätzliche Unterschied ließe sich durch eine Untersuchung der Elektronenausbeuten von dem verwendeten Material verifizieren.

Anhand von experimentellen Daten konnten bislang keine eindeutigen Belege für CE oder *non-thermal melting* erbracht werden, so dass sich die folgenden Modelle des *Defect mediated sputtering* und des *thermal spike* durchgesetzt haben, welche auf experimentelle Daten an ausgewählten Materialien anwendbar sind.

Defect mediated sputtering

Das Modell des Defekt-induzierten Sputterns (DS) basiert auf einer starken Elektron-Phonon-Kopplung des Materials, welche hauptsächlich in Isolatoren vorliegt. Wird in solchen Materialien eine elektronische Anregung erzeugt, kann diese an das Gitter koppeln und Gitterdefekte erzeugen. So kann eine lokale Anregung in einem Ionenkristallgitter zu einem selbst erzeugten Gitterdefekt führen, in dem die Anregung eingesperrt bleibt. Aus Elektron-Loch-Paaren können so genannte *self trapped excitons* (STE) und aus heißen Löchern *self trapped holes* (STH) entstehen [103, 104, 105, 95]. Dieses Verhalten ist hinreichend aus Experimenten mit Elektronenbeschuss bekannt und kann z.B. für SiO_2 , LiF und KBr [106] beobachtet werden. Anschließend können STE und STH in Farbzentren zerfallen, welche z.B. Gitterfehlstellen von Anionen bilden, die durch Elektronen ersetzt werden (F-Zentrum). Bestimmte Farbzentren, z.B. H und F, können durch den Kristall diffundieren und auf diesem Weg an die Oberfläche gelangen. Dies kann zur Desorption von zuvor neutralisierten Gitterionen an der Oberfläche führen. Diese wird verstärkt, wenn Defektagglomerate aus mehreren Farbzentren entstehen. Somit ist zu erwarten, dass bei diesen Prozessen eine verschwindende Sekundärionenausbeute gemessen werden kann. Die Energieverteilung der desorbierten Atome liegt im thermischen Bereich, da sie keinen signifikanten Impulsübertrag erhalten. Desweiteren sollte die Anzahl an gesputterten Atomen mit der Anzahl der erzeugten Defekte und ebenso mit der eingebrachten potentiellen Energie skalieren.

Besonders im Fall hochgeladener Ionen, welche eine Vielzahl von elektronischen Anregungen in der Oberfläche initiieren, sind komplexe Ansammlungen von Defekten möglich. Dadurch kann eine verstärkte Desorption von Oberflächenatomen resultieren, wodurch sich z.B. Gruben (*pits*) bilden können. Das DS Modell liefert zutreffende Erklärungen für experimentell ermittelte Daten auf LiF [107, 95, 96], SiO_2 [105] und Al_2O_3 [108, 107, 109, 40]. Die Erzeugung von *pits* in KBr -Oberflächen durch den Einschlag einzelner HCl kann ebenfalls auf DS im Zuge der Defektagglomeration zurückgeführt werden [5].

Thermal spike

Das inelastische *thermal spike* Modell (TS) wurde ursprünglich für die Erklärung von Nanostrukturen bei dem Einfall von schnellen, schweren Ionen (*swift heavy ions*, SHI) entwickelt, kann aber prinzipiell auch auf Defekterzeugung durch HCl angewendet werden. Es basiert auf einer Anregung des elektronischen Systems im Sinne von Elektron-Loch-Paaren durch das Ion. Diese Anregung dissipiert symmetrisch vom Anregungsort über diffusiven Transport bzw. Elektron-Elektron-Stöße. Anschließend wird die Energie über

Elektron-Phonon-Kopplung auf die Gitteratome übertragen. Beide Prozesse sind zeitlich voneinander getrennt, da die Dissipation der elektronischen Anregung im Bereich von fs liegt und die Kopplung an das Gitter im Bereich von ps. Als Folge davon findet eine Aufheizung des Gitters in einem Umkreis der eigentlichen Position der Energiedeposition statt. Abhängig von Materialeigenschaften und Anregungseigenschaften entwickelt sich der *thermal spike* im Bereich der Anregungszone, eine „heiße“ Spitze mit hoher Temperatur. Sofern die Temperatur in diesem Bereich die Schmelztemperatur des Materials übersteigt, kommt es zu einem Wechsel in die flüssige Phase. Bei hoher Kühlrate kann es zu einem Einfrieren des geschmolzenen Bereichs und somit zur Ausbildung von Nanostrukturen kommen.

Die Übertragung des TS Modells auf Nanostrukturen, die durch den Einschlag von HCI erzeugt werden, wurde in den letzten Jahren erstmalig auf CaF_2 durchgeführt [68, 82, 110, 81]. Auf diesem Material erzeugen langsame HCI Hügel auf der Oberfläche mit Abmessungen im Bereich von Nanometern. Diese entstehen durch die Deposition der potentiellen Energie der HCI in der CaF_2 -Oberfläche und treten erst ab einem bestimmten *threshold* auf, welcher bei ca. 14 keV liegt [111]. In Verbindung mit Simulationen zur Anregung des elektronischen Systems durch die HA-Formation, Monte Carlo(MC)-Simulationen des Transportverhaltens dieser Elektronen innerhalb des Materials und Molekulardynamik (MD) des Gitterverhaltens konnten experimentell ermittelte Daten reproduziert werden [68]. Daraus ging zusätzlich hervor, dass in erster Linie angeregte Elektronen mit Energien von wenigen eV zur Aufheizung des TS beitragen. Elektronen mit höherer Energie durch z.B. Auger-Übergänge tragen dahingegen nicht zum Heizen des Gitters bei, da sie aufgrund ihrer größeren inelastischen Weglänge λ_i innerhalb des Materials die Energie vom Anregungszentrum weg transportieren.

3. Ionenstrahlanlage – Duisburg ion beamline

Die Duisburger Ionenstrahlanlage (*Duisburg ion beamline*) leistet die Erzeugung, Strahlführung, Fokussierung, Ladungsseparierung und den positionsgenauen Einfall (im mm-Bereich) auf Probenoberflächen von langsamen (E_{kin} im Bereich von wenigen 100 keV), hochgeladenen Ionen.

Da der Aufbau dieses Experiments einen großen Teil der Arbeit ausmachte und sehr viel Zeit in Anspruch genommen hat, wird im Folgenden detailliert auf die Ionenstrahlanlage und dessen einzelne Bestandteile eingegangen. Zwar war zu Beginn dieser Arbeit die *beamline* äußerlich fertiggestellt [27, 112], dennoch lieferte sie nicht die gewünschten Ergebnisse, d.h. es gab keinen brauchbaren Ionenstrahl. Aus diesem Grund wurden umfangreiche Strahlqualitätsmessungen und Fehlerdiagnosen durchgeführt (s. Abschnitt 3.3), die dazu führten, dass nahezu jedes Bauteil der ursprünglichen Konfiguration geprüft und entfernt oder optimiert wurde. Zu Beginn dieser Phase wurde der aus der Quelle extrahierte Strahl bezüglich Austrittswinkel und Durchmesser untersucht, um eine optimale Strahlführung zu gewährleisten. Danach wurde Schritt für Schritt das nächste Bauteil hinzugefügt, immer in Kombination mit einer Strahldiagnose und Optimierung der Strahlführung. Dabei wurden auch einige im Folgenden erläuterte Segmente zur Strahldiagnose und Strahlführung entworfen und gebaut. Zudem wurde der Aufbau an entsprechenden Stellen gezielt durch neue Segmente ergänzt und erweitert. Diese systematische Strahlführung bis hin in die Probenkammer nahm ca. 2,5 Jahre in Anspruch, war aber für den Erfolg des Experiments unerlässlich.

Um die einzelnen Resultate dieser weiteren Umbau- und Optimierungsphase vorzustellen, wird in den nächsten Abschnitten teilweise Bezug auf den status quo zu Beginn dieser Arbeit genommen. Dabei soll der Fokus nicht auf der mangelhaften Funktionalität der Anlage vor Beginn dieser Arbeit liegen, sondern eher darauf, dass die Umbaumaßnahmen und Veränderungen begründet, also notwendig waren, um letztendlich eine funktionsfähige und leistungsstarke Anlage zu entwickeln. In Abbildung 3.1 ist der aktuelle Aufbau der Ionenstrahlanlage abgebildet, um einen Überblick über die einzelnen Bestandteile zu erhalten. Es handelt sich um eine Ultrahochvakuumapparatur, die im Wesentlichen aus der Ionenquelle (1, s. Abschnitt 3.1), einem neu entwickelten Linsensystem (2, s. Abschnitt 3.3.1), einem Sektormagneten zur Ladungstrennung (3, s. Abschnitt 3.2), Detektoren zur Strahlmessung (4, s. Abschnitt 3.3), einem Transfer- und Schleusensystem (5, s. Abschnitt 3.4.2) und einer Bestrahlungskammer (6, s. Abschnitt 3.4) besteht. Das in Abschnitt 3.7 beschriebene Abbremsystem ist in dieser Zeichnung nicht integriert.

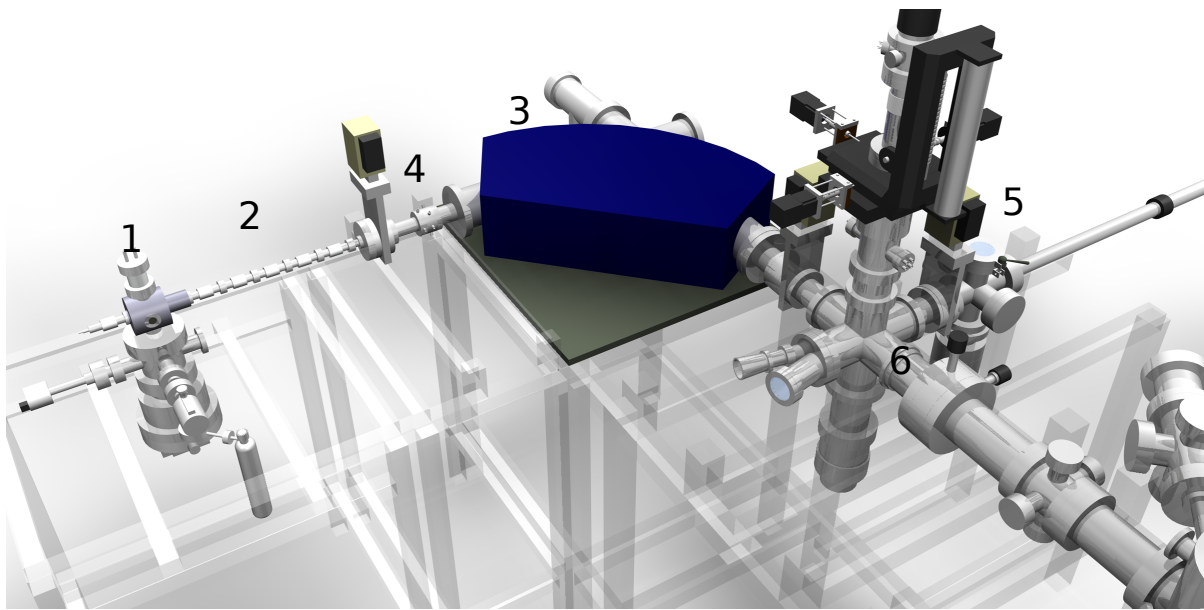


Abbildung 3.1.: Aktueller Aufbau der Duisburger Ionenstrahlanlage: Ionenquelle (1), Linsensystem (2), Sektormagnet zur Ladungstrennung (3), Detektoren zur Strahlungsmessung (4), Transfer- und Schleusensystem (5), Bestrahlungskammer (6).

Im Laufe dieser Arbeit wurden alle bereits zuvor vorhandenen Bestandteile der Anlage verändert bzw. entfernt, so dass der in Abbildung 3.1 abgebildete Aufbau nur noch vom ursprünglichen Prinzip her dem ehemaligen Aufbau ähnelt. Ein Übersichtsfoto der Ionenstrahlanlage befindet sich zusätzlich im Anhang (s. Abbildung A.1).

Im Folgenden werden alle relevanten Bestandteile der Anlage genauer erläutert und wichtige, durchgeführte Optimierungen und Änderungen werden vorgestellt.

3.1. Ionenquelle – EBIT

Zur Erzeugung von mehrfach geladenen Ionen existieren mehrere mögliche Methoden, von denen die meisten auf der Basis eines eingeschlossenen Plasmas realisiert werden. Viele Realisierungen von Ionenquellen sind aber entweder nicht für die Erzeugung von hochgeladenen Ionen konzipiert oder sind zu groß für universitäre Forschungslabore. So liefern z.B. Elektronenzyklotronresonanzquellen (EZR-Quellen), in welchen Elektronen durch magnetische Felder und Mikrowellen auf ein Ionisationsgas beschleunigt werden, üblicherweise sehr große Strahlströme an hochgeladenen Ionen. Dafür benötigen sie aber enormen Platz und großen technischen Aufwand.

Um den Aufbau einer Ionenstrahlanlage in einem räumlich relativ kompakten Format zu realisieren, entschied man sich bei der Duisburger Ionenstrahlanlage für eine ebenfalls kompakte Entwicklung einer Ionenquelle, die bereits vor einigen Jahren von der Firma

DREEBIT¹ als Neuentwicklung (Prototyp) der Dresden EBIT-A zu erwerben war. Es handelt sich um eine Elektronenstrahlionenfalle (*electron beam ion trap* (EBIT)), dessen Neuerung darin bestand, dass sie eine „warme“ Quelle ist [113]. Diese verlangt im Gegensatz zu anderen, bisher üblichen EBITs [114, 58] keine aufwändige Kühlung der Bauteile durch Stickstoff (für z.B. supraleitende Magnete). Das Funktionsprinzip der Quelle ist dabei nicht verändert worden, sondern nur die technische Umsetzung.

Die Erzeugung von Ionen in einer EBIT basiert auf dem Prinzip der Stoßionisation. Elektronen werden gebündelt und auf ein zu ionisierendes Material (in Gasform) hin beschleunigt, in dem dann durch Elektronenstoßionisation Ionen und freie Elektronen erzeugt werden. Um mit dieser Methode Ionen zu erzeugen, ist ein großer Ionisationsfaktor entscheidend, der sich hauptsächlich aus den Eigenschaften des Elektronenstrahls bestimmt. Zum einen ist eine hohe Elektronenstromdichte j_e notwendig, die eine hohe Komprimierung des Strahls erfordert. Zum anderen muss die Elektronenenergie E_e hinreichend groß sein, um einen Ladungszustand q eines Ions mit einem bestimmten Ionisationspotential E_I^q (nötige Energie, um von $q - 1$ durch Entfernung eines Elektrons nach q zu gelangen) zu erzeugen, in der DresdenEBIT üblicherweise $E_e \approx 2,7 \cdot E_I^q$ [115]. Für die nötige Komprimierung des Ionenstrahls zu hohen Elektronenstromdichten wurden in der Regel supraleitende Magnete benutzt. In der DresdenEBIT werden hohe Elektronenstromdichten durch Komprimierung mit axialsymmetrischen SmCo-Permanentmagnetringen erzeugt. Diese werden von außen angebracht und müssen daher weder Ultrahochvakuum(UHV)-tauglich sein, noch hitzebeständig, da sie vor einem nötigen Ausheizen der Quelle demontiert werden können.

In Abbildung 3.2 ist ein Potentialschema der DresdenEBIT skizziert. Freie Elektronen entstehen an der Glühkathode der Elektronenkanone und werden in Richtung der als Anode wirkenden Driftröhren beschleunigt. Die erwähnten SmCo-Magnetringe sind so auf der Symmetrieachse angebracht, dass sie den in die Driftröhren gelangenden Elektronenstrahl komprimieren. Die Falle bildet das zweite wichtige Funktionsprinzip einer EBIT zur Erzeugung hochgeladener Ionen. Um hochgeladene Ionen bis hin zu nackten Atomkernen zu erzeugen, werden von Atomen bzw. Ionen sukzessive Elektronen entfernt. Dazu müssen die bereits ionisierten Teilchen erneut dem Elektronenstrahl ausgesetzt werden und Elektronenstoßionisation erfahren. Aus diesem Grund werden die Ionen in einer Falle eingesperrt, die hier innerhalb der Driftröhren durch elektromagnetische Felder realisiert wird. Der axiale Einschluß entlang der Driftröhren entsteht durch den Potentialwall der in Abbildung 3.2 gezeigten Spannungen U_{Falle} , U_{ion} und U_{schalt} . Die Spannung U_{Falle} definiert die Tiefe des Potentialtopfes und U_{ion} das Potential, auf dem die Ionen tatsächlich erzeugt werden. Mit der Spannung U_{schalt} an der ausgangsseitigen Driftröhre wird in einstellbarer Dauer zwischen U_{oben} und U_{unten} geschaltet, um die Falle zu öffnen bzw. zu schließen. Üblicherweise bezeichnet hier U_{oben} den geschlossenen Zustand der Falle, der über eine Zeit von t_{Falle} herrscht, und U_{unten} den geöffneten Zustand der Falle, der für eine in dieser Arbeit konstant gehaltene Dauer von 2 ms geschaltet wird.

Die in Abbildung 3.2 dargestellten Spannungen U_{Falle} sowie U_{schalt} (bzw. U_{oben} und

¹www.dreebit.de

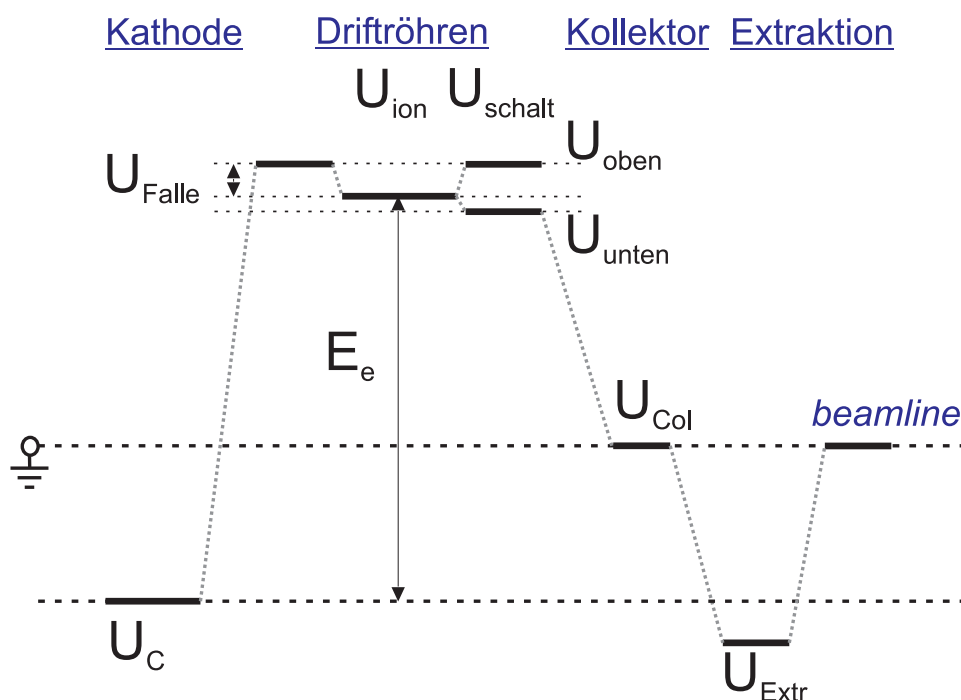


Abbildung 3.2.: Skizze und Potentialschema der Dresden EBIT (modifiziert aus [115]). Elektronen entstehen auf dem Potential U_C , werden gebündelt und in Richtung Driftröhrenpotential U_{ion} beschleunigt. Die Driftröhren bilden eine Potentialfalle, in der Ionen gespeichert und durch Elektronenstoßionisation sukzessive ionisiert werden, so lange die Falle geschlossen ist (t_{Falle}). Ist U_{schalt} im Zustand U_{unten} , können Ionen axial in Richtung Extraktionselektrode beschleunigt werden und in den Strahlkanal (*beamline*) mit einer kinetischen Energie $E_{\text{kin}} = e \cdot q \cdot U_{\text{ion}}$ extrahiert werden.

U_{unten}) sind immer relativ zu U_{ion} dargestellt, so dass im weiteren Verlauf z.B. $U_{\text{oben}} = 50$ V eine tatsächliche Spannung von $U_{\text{ion}} + 50$ V meint.

Der Elektronenstrahl selbst bewirkt durch seine hohe Raumladung einen radialen Einschluß der Ionen. Die maximale Elektronenenergie E_e wird durch die Differenz der Potentiale an der Kathode U_C und an den Driftröhren U_{ion} festgelegt: $E_e \approx e(U_{\text{ion}} - U_C)$. Die Gleichung ist hier nicht eindeutig, weil das Potential des Elektronenstrahls ebenfalls einen geringen Einfluss auf die Elektronenenergie E_e hat [115]. Da die zu erzeugenden Ionen in der mittleren Driftröhre entstehen, erhalten sie eine vom Potential U_{ion} abhängige, kinetische Energie, wenn sie aus der Quelle in Richtung Erdpotential der *beamline* beschleunigt werden: $E_{\text{kin}} = e \cdot q \cdot U_{\text{ion}}$. Der Elektronenkollektor liegt auf Erdpotential und soll den durch die Driftröhren gelangenden Elektronenstrahl absorbieren, weshalb er von außen wassergekühlt ist. Die Extraktionselektrode liegt auf negativem Potential U_{Ext} und beschleunigt die positiv geladenen Ionen in Richtung *beamline*.

Abhängig von der Wahl des Fallenpotentials U_{schalt} ist die Falle entweder geöffnet, $U_{\text{unten}} \leq 0$, oder geschlossen bei $U_{\text{oben}} = U_{\text{Falle}}$. Während die Falle geschlossen ist, entwickelt sich abhängig von der Länge der Einschlusszeit t_{Falle} eine Ionenverteilung, die sich aus Ionisationsprozessen durch den Elektronenstrahl und damit konkurrierenden Rekomb-

binationsprozessen, Ladungsaustauschprozessen und Ionenverlusten entwickelt. Im Rahmen einer Promotion hat Herr Dr. Falk Ullmann bei der Entwicklung der DresdenEBIT mitgewirkt und u.a. die in der Quelle ablaufenden Prozesse hinsichtlich ihres resultierenden Ionisationsfaktors abhängig von der Ionenspeicherzeit t_{Falle} und der Elektronenenergie E_e untersucht [115]. Dieser wird üblicherweise zur Charakterisierung des Ionisationsvermögens einer Quelle benutzt. Demzufolge beträgt der Ionisationsfaktor (für Einfachionisationsprozesse) der DresdenEBIT bis zu $2\text{--}5 \cdot 10^{21}$ Elektronen/cm² (bei $E_e \approx 2,7 \cdot E_1^q$). Der Ionisationsfaktor setzt sich zusammen aus dem Produkt der Elektronenstromdichte j_e und der charakteristischen Ioneneinschlusszeit t_{Falle} . Die maximal erreichbare Elektronenstromdichte liegt bei $j_e = 250 \text{ Acm}^{-2}$, so dass typische Einschlusszeiten in der Größenordnung von Sekunden resultieren. Diese sind wiederum lediglich Abschätzungen ohne Berücksichtigung komplexerer Prozesse wie Mehrfachionisation, Ladungsaustausch- und Rekombinationsprozessen.

Durch den verhältnismäßig großen Ionisationsfaktor ist das Ionisationsvermögen der DresdenEBIT vergleichbar mit dem einer kryogenen EBIT [58], obwohl die Elektronenstromdichte um einen Faktor 10 geringer ist. Diese Charakteristiken machen die DresdenEBIT zu einer kompakten, vergleichsweise kleinen, aber leistungsstarken Quelle für hochgeladene Ionen.

3.2. Sektormagnet zur Ladungstrennung

Da die Ionenquelle üblicherweise eine Verteilung von mehreren Ladungszuständen q liefert und die an dieser Anlage geplanten Experimente von q abhängig durchgeführt werden sollen, ist es erforderlich, den Strahl in die darin enthaltenen Ladungszustände zu separieren. In dieser Anlage wird die Ladungstrennung über eine 90°-Ablenkung in einem Magnetfeld realisiert. Ein Sektormagnet der Firma DANFYSIK erzeugt ein vertikales, homogenes Magnetfeld mit bis zu 430 mT, in dem die horizontal verlaufenden Ionen eine Ablenkung nach

$$F_{\text{Lorentz}} = q \cdot e \cdot v \cdot B \quad (3.1)$$

erfahren. Die vektorielle Betrachtung wurde hier vernachlässigt, da sich die Ionen mit Geschwindigkeit v idealerweise senkrecht zum Magnetfeld B bewegen. Berücksichtigt man die Homogenität des Magnetfeldes und die resultierende Kreisbahn der Ionen, wirkt die Lorentzkraft F_{Lorentz} wie eine Zentripetalkraft und lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$F_Z = m \frac{v^2}{R} \quad (3.2)$$

Der Ablenkradius R des Magneten beträgt in diesem Fall 461 mm. Berücksichtigt man ebenfalls, dass die Ionen auf dem Potential U_{ion} entstehen und sich aus der Beschleunigung Richtung Erdpotential eine Geschwindigkeit $v = \sqrt{\frac{2qeU_{\text{ion}}}{m}}$ ergibt (m : Ionenmasse), resultiert hieraus eine sehr anschauliche Gleichung für das Prinzip der Ladungstrennung

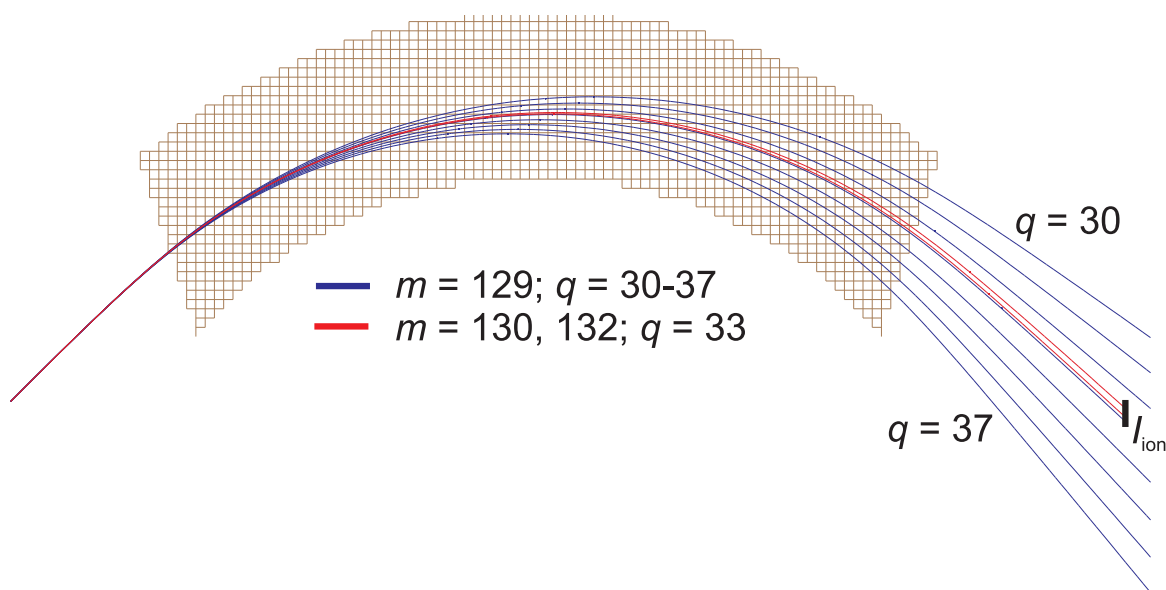


Abbildung 3.3.: In der horizontalen Ebene (mittels Simion) berechnete Flugbahnen hochgeladener Xe-Ionen durch einen Sektormagneten. Diese Darstellung dient nur als Demonstration und ist nicht maßstabsgetreu. Die kinetische Energie ist für alle Ionen konstant angenommen. Ladungszustände q bei $m = 129$ wurden für ein festes Magnetfeld variiert (blau). Zusätzlich sind die Flugbahnen der Isotope, $m = 130$ und $m = 132$, für $q = 33$ dargestellt.

der Ionen durch das Magnetfeld:

$$B = \frac{1}{R} \sqrt{2U_{\text{ion}} \frac{m}{q \cdot e}} \quad (3.3)$$

Bei konstantem Magnetfeld werden also die auf U_{ion} -Potential erzeugten Ionen hinsichtlich ihres q/m -Verhältnisses separiert, so dass sie nach Verlassen des Magnetfeldes B eine stärkere bzw. schwächere Ablenkung erfahren haben. Wird das Magnetfeld so festgesetzt, dass genau ein Ladungszustand, z.B. $q = 33$, zu 90° abgelenkt wird und in den weiteren Strahlkanal gelangt, werden alle Ionen mit $q < 33$ weniger stark abgelenkt bzw. alle mit $q > 33$ stärker, so dass sie nicht in den weiteren Strahlkanal gelangen und in den Rohren der Vakuumanlage absorbiert werden. Dieses Verhalten ist in Abbildung 3.3 durch eine Simulation der Flugbahnen (mittels Simion, siehe Seite 3.3.1) von $^{129}\text{Xe}^{q+}$ -Ionen (blau) angedeutet, wobei es sich um eine Anschauungshilfe handelt. In der Ansicht von oben sind einzelne Ionen dargestellt, welche von einem gemeinsamen Ursprungspunkt startend mit $E_{\text{kin}} = \text{konstant}$ durch den Magneten fliegen. Der feste Messpunkt hinter der magnetischen Ablenkung liefert für diese Einstellungen einen Ionenstrom I_{ion} für Xe^{33+} -Ionen. Zusätzlich ist der Effekt von unterschiedlichen Massen der Ionen durch die Darstellung von zwei Xe-Isotopen ($m = 130$ und $m = 132$) angedeutet (rot). Für den Fall von $q = 33$ können die zusätzlich zu $m = 129$ (blau) dargestellten Flugbahnen der Isotope (rot) nicht

effektiv genug getrennt werden, so dass hier mehrere q/m -Verhältnisse zum Strom I_{ion} beitragen. Eine Trennung der jeweiligen Isotope könnte z.B. durch eine Vergrößerung der kinetischen Energie gewährleistet werden, durch Verkleinerung der Messsonde oder durch Schlitzblenden, welche ungewünschte Beiträge abschneiden. In dieser Arbeit wurde nach den Testmessungen zur Strahlführung auf den Einsatz von isotonenreinem ^{129}Xe umgestellt (siehe Abschnitt 3.6.1).

Der Ablenkmagnet liefert im Bereich des Strahlverlaufs ein homogenes Magnetfeld, das durch die separate Kühlung des Magneten temperaturstabil und ebenfalls zeitlich sehr stabil ist, so dass Ionen präzise und stabil abgelenkt werden können. Durch das 160 A Netzteil können konstante Magnetfelder von bis zu 430 mT erzeugt werden und nach Erfahrungen aus dieser Arbeit sind Änderungen reproduzierbar im Bereich von 0,05 mT einstellbar, was besonders wichtig ist, um auch die höchstgeladenen Ionen zu trennen. Wenn man sich aus Gleichung 3.3 die nötigen Magnetfelder B für z.B. ^{129}Xe mit $q = 42$ und 43 bei einem Ionenpotential $U_{\text{ion}} = 6,5$ kV berechnet, erhält man die Werte 43,1 mT und 43,6 mT. Beide Ladungszustände sind also nur durch eine Verschiebung von 0,5 mT getrennt. Wenn man bedenkt, dass der Strahl selbst eine gewisse räumliche Breite aufweist und ebenso der Messkopf zur Detektion der Ionen, ist die gegebene Auflösung des Magnetfeldes und dessen Stabilität unbedingt notwendig.

Wird der Strom des Magneten schrittweise erhöht, können die einzelnen Bestandteile des Strahles nach q/m auf einer fixierten Messelektrode hinter der Ablenkung gefiltert werden. Anhand von Gleichung 3.3 lassen sich die einzelnen Stromausschläge hinsichtlich Element und Ladung identifizieren. Diese q/m -Spektren liefern ein hilfreiches Instrument zur Kontrolle der erzeugten Ladungsverteilung in der EBIT und sind unerlässlich für Ladungs-abhängige Experimente. In Abschnitt 3.6.1 werden exemplarisch Spektren präsentiert, welche an der Duisburger Anlage im Laufe dieser Arbeit gemessen werden konnten.

In Ermangelung einer funktionierenden Hall-Sonde mit erforderlicher Auflösung $< 0,1$ mT wurde der Magnet im Laufe dieser Arbeit mehrfach auf den eingestellten Strom durch die Magnetspulen geeicht. Die Steuerung des Magneten sieht vor, dass der Spulenstrom I relativ zum maximal leistbaren Strom I_{max} eingestellt wird. Hier können also nur relative Werte in ppm (*parts per million*) angegeben werden, die dazu führen, dass das resultierende Magnetfeld zunächst unbekannt ist. So wurde der zu steuernde Spulenstrom zunächst mit einem geliehenen Gaussmeter 425 der Firma Lakeshore geeicht und es ergab sich die in Abbildung 3.4 gezeigte Umrechnungsgleichung. Hierbei ist zu erwähnen, dass die mit dieser Umrechnung angenommenen B -Werte aufgrund von Hysterese-Effekten während Stromerhöhungs- und reduzierungsvorgängen nicht exakt mit den realen Werten übereinstimmen. Deshalb ist z.B. das Spektrum in Abbildung 3.11 nicht auf eine Magnetfeldstärke skaliert. Jedoch war die vorläufige Kalibrierung für einen Testaufbau zur Identifizierung von Ladungszuständen und Strahlführungsarbeiten ausreichend, bis letztendlich eine geeignete 0,01 mT-auflösende Hall-Sonde nach Abschluss aller Arbeiten angeschafft und fest installiert wurde.

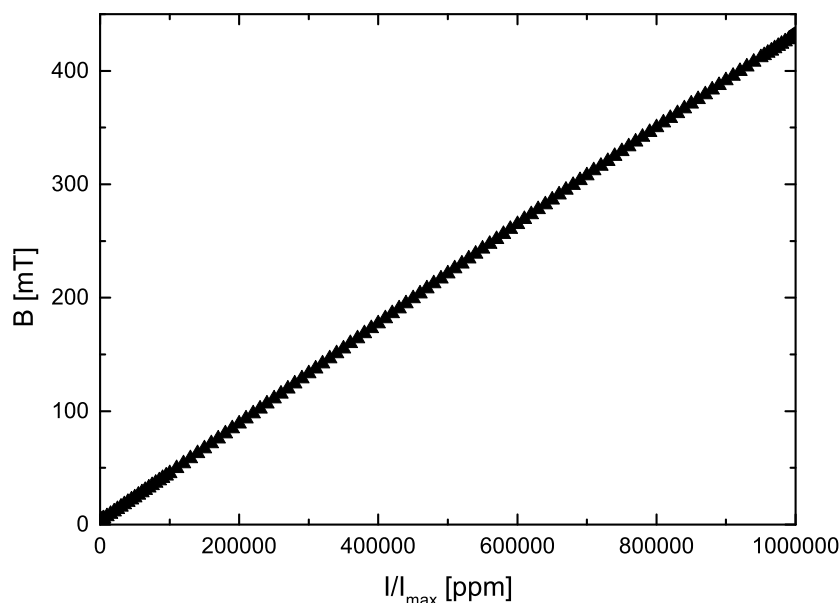


Abbildung 3.4.: Eichung des resultierenden Magnetfeldes auf den relativen Magnetstrom in ppm mit Hilfe eines Gaussmeters. Diese Umrechnungsgleichung ist nur gültig bei langsamer Erhöhung des Magnetfeldes. Bei Verkleinerung müssen Hysterese-Effekte berücksichtigt werden. Diese Methode war während der Aufbau- und Testphase ausreichend, wurde aber zum Ende dieser Arbeit durch eine fest installierte Hall-Sonde ersetzt.

3.3. Messungen und Umbauten zur Strahlführung und Strahldiagnostik

Wie bereits erwähnt wurde, lag eine große Herausforderung dieser Arbeit in der Realisierung einer Strahlführung und -diagnose. Da weder für das eine noch das andere geeignete Geräte oder Bauteile vorlagen, wurden diese im Laufe dieser Arbeit entwickelt und neu angefertigt. Zu diesem Zweck sind ein speziell angepasstes und neu gefertigtes Linsensystem und mehrere Detektoren zur Strahldiagnostik fertiggestellt worden. Durch die Kombination beider Faktoren war es erst möglich, den Strahl kontrolliert und präzise von der Quelle durch die *beamline* bis auf die Probe zu leiten.

3.3.1. Fokussierung und Detektion

Zum Extraktionsverhalten der DresdenEBIT war trotz zahlreicher Publikationen zu der EBIT [115, 116, 113, 117, 118, 119] wenig bekannt. Bis auf Abschätzungen der Emittanz in oben genannten Quellen auf Werte von einigen mm mrad über 10 mm mrad bis zu 5π mm mrad lagen eher qualitative Daten zu Strahleigenschaften vor. Auf dieser Grundlage war es unmöglich, einen Strahlverlauf vorherzusagen bzw. gezielt zu leiten. So war lediglich bekannt, dass sich ein Fokuspunkt innerhalb der letzten Elektrode der EBIT ausbildet, dessen Position sich mit zunehmender Driftröhrenspannung U_{ion} weiter

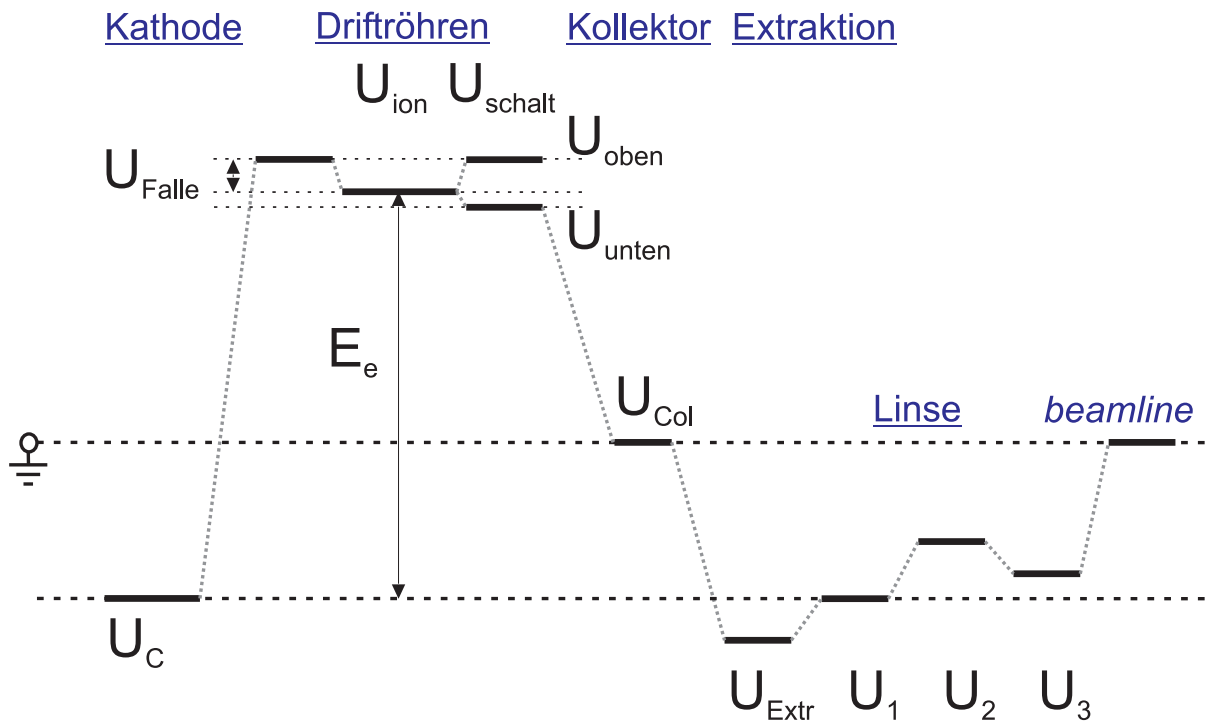


Abbildung 3.5.: Potentialschema der EBIT mit direkt anschließender Linse, dessen Elektroden mit Spannungen U_1 , U_2 und U_3 zur Fokussierung benutzt werden können. Die letzte Elektrode befindet sich auf Erdpotential und bildet den Übergang zur *beamline*.

Richtung Ausgang verschiebt [115]. Dieses Verhalten konnte durch erste Messungen des Ionenextraktionsverhaltens an der Duisburger EBIT bestätigt werden. Dazu wurde der Ionenstrom auf der oben genannten letzten EBIT-Elektrode in Abhängigkeit der EBIT-Parameter untersucht. Ein weiteres qualitatives Ergebnis war zudem eine Verschiebung des Fokuspunktes in Richtung der Driftröhren mit zunehmendem Extraktionspotential U_{Ext} .

Aufgrund der negativen Erfahrungen mit dem vorhandenen Aufbau, dessen teilchenoptisches System im Prinzip aus einer im Strahlgang verbauten Einzellinse bestand, und der fehlenden Kenntnis über die Strahleigenschaften, wurde die EBIT um drei weitere, baugleiche Elektroden erweitert, um eine bestmögliche Fokussierung des Strahls zu erreichen. Diese Elektroden wurden provisorisch zu Testzwecken aus handelsüblichen CF35-Keramik-Isolierstücken (für bis zu 15 kV), kombiniert mit auf CF35-Flanschen geschweißten Röhrchen realisiert. Diese drei, jeweils wenige mm voneinander getrennten Metallröhrchen waren durch die Keramikstücke elektrisch voneinander isoliert und vakuumdicht eingehüllt. Somit bildeten sie eine provisorische Linse. Hierdurch war es möglich, auf Elektroden derselben Geometrie (wie die der Extraktionselektrode) Spannungen anzulegen und den Strahl zu beeinflussen. Als Beispiel ist ein in Abbildung 3.5 abgebildetes Potentialschema möglich. U_1 , U_2 und U_3 sind hier die Spannungen der neu installierten Röhrchen. Das sich anschließende Röhrchen liegt unverändert auf Erdpotential und bildet den Übergang zur *beamline*. Im Folgenden werden ausschließlich Messungen mit negativen Linsenspannungen gezeigt. Ähnliche Resultate sind zwar auch grundsätzlich

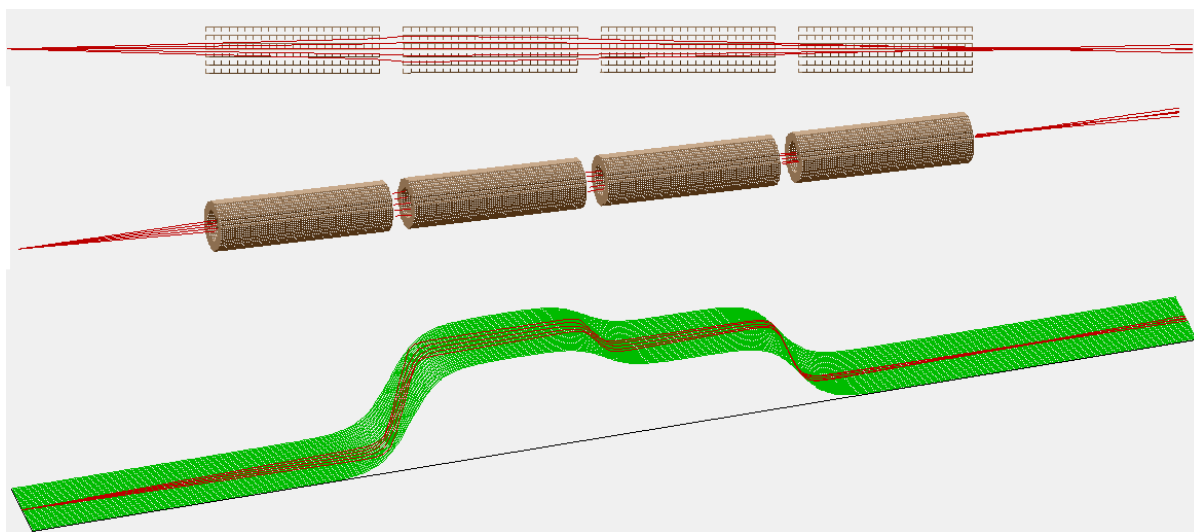


Abbildung 3.6.: Beispielhafte Simulation des Strahlverlaufs innerhalb der Linse, erstellt mit Simion. Benutzt wurden nur die Spannungen U_2 und U_3 . Ein Fokuspunkt bildet sich direkt hinter der Linse. Oben sind die Trajektorien der Ionen (rot) in 2D-Ansicht, in der Mitte als 3D-Ansicht und unten innerhalb der Potentiallandschaft (grün) der Linse dargestellt.

mit positiven Linsenspannungen möglich, würden aber vermutlich eine größere zeitliche Verzerrung der Ionenpulse verursachen.

Die folgenden Messungen mit diesem System wurden unter dem Gesichtspunkt durchgeführt, den Ionenstrahl bestmöglich zu fokussieren und dabei die Position des Fokuspunktes auf der Strahlachse variabel einstellbar zu machen. Der Ablenkmagnet (s. Abschnitt 3.2) besitzt einen eingangsseitigen Fokuspunkt im Abstand von ca. 80 cm zum Magneteingang. Der Strahl in diesem Bereich wird ausgangseitig wieder abgebildet. Über die Möglichkeit, den Fokuspunkt des Ionenstrahls entlang der Achse zu verschieben, ließe sich der Magnetfokus jederzeit erreichen. Desweiteren ist die Position des EBIT-internen Fokuspunktes zu beachten, welcher sich mit den EBIT-Parametern verschiebt. Diese Verschiebung kann mit einem geeigneten Linsensystem kompensiert werden, so dass eine optimale Strahlführung unabhängig von den EBIT-Einstellungen gewährleistet ist. Demzufolge lag die Herausforderung der im Folgenden präsentierten Strahlführungsarbeiten darin, mit weiteren Spannungen an zusätzlichen Linsensegmenten den EBIT-internen Fokuspunkt aus der EBIT herauszuziehen und in einen definierten Punkt der Strahlachse zu verschieben.

Begleitet und angetrieben wurden diese Messungen jederzeit durch Simulationen mit dem Programm Simion [120]. Für eine Anordnung von Elektroden wird durch Simion mit Hilfe der Poisson-Gleichung für jeden Punkt eines Gitters das Potential berechnet. Bewegungen von geladenen Teilchen in diesen elektrostatischen bzw. magnetischen Feldern werden anhand Newtonscher Gleichungen gelöst. Trajektorien für z.B. hochgeladene Ionen innerhalb von teilchenoptischen Elementen lassen sich hier relativ einfach grafisch darstellen. Es sei angemerkt, dass Simion ohne zusätzliche Modifikationen nur rein statische Felder behandelt und ebenso keine Raumladungseffekte beinhaltet. Letztere können

wiederum für die niedrigen Ströme der EBIT und der ausreichend großen kinetischen Energien vernachlässigt werden. Qualitativ lassen sich mit Simion, wie in Abbildung 3.6 zu sehen ist, hilfreiche Daten zum Strahlverlauf und zur Potentiallandschaft berechnen. Zu sehen ist beispielhaft die fokussierende Wirkung des verwendeten Linsensystems, wobei hier nur Spannungen U_2 und U_3 benutzt wurden ($U_1 = 0$). Ein Fokuspunkt bildet sich aus, der bei diesen Einstellungen relativ nah hinter dem Linsensystem liegt.

Da zur Optimierung des Strahls durch eine geeignete Linse ebenso eine Detektion der erwirkten Änderungen notwendig ist, wurden zuerst einer, dann mehrere speziell angefertigte Detektoren gebaut und verwendet. Diese sind mit hintereinander angeordneten, metallischen Ringelectroden aufgebaut, auf welchen jeweils einzeln ein Strom gemessen werden kann. Die Ringelectroden sind flache Scheiben in Strahlebene und haben im Zentrum (in der Strahlachse) Löcher, die von Elektrode zu Elektrode (in Strahlrichtung) abnehmende Durchmesser besitzen (siehe Zeichnung 3.7 Foto). Als letzte Elektrode ist je nach Bauart ein 4-Segment oder ein Metallplättchen angebracht. Durch eine solche Bauart können durch die Linse bewirkte Änderungen des Strahldurchmessers oder des Fokuspunktes über eine Verschiebung des Stromes von z.B. den vorderen (mit großem Innendurchmesser) zu den hinteren Elektroden (mit kleinem Innendurchmesser) beobachtet werden. Die jeweils vorherige Elektrode bildet mit ihrem Innendurchmesser eine Apertur. Mit Kenntnis der Innendurchmesser kann ein Strahldurchmesser abgeschätzt werden.²

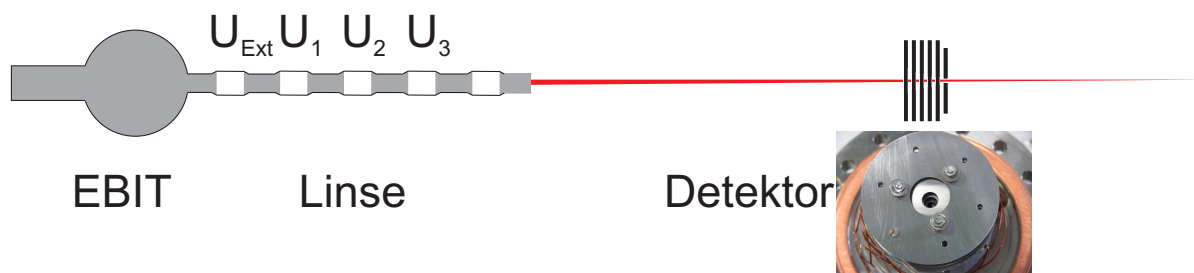


Abbildung 3.7.: Vorläufiger Testaufbau mit einem einzigen Detektor zur Analyse der durch das neu integrierte Linsensystem möglichen Fokussierung und zur Abschätzung des Strahldurchmessers.

Testaufbau mit einem Detektor

Mit dem in Abbildung 3.7 skizzierten Aufbau wurden die folgenden Messungen zur Strahlfokussierung durchgeführt. Der Detektor wurde im Fokuspunkt des Magneten positioniert. Mit der Linse wurden mehrere Systeme aus Spannungs-kombinationen hinsichtlich ihrer Fokussierungsfähigkeit und Anwendbarkeit für den EBIT-Strahl überprüft.

² Im Laufe dieser Messungen sind zwei Bachelor-Arbeiten von Herrn Roland Kozubek [121] und Herrn Jakob Krämer [122] entstanden, die sich einerseits mit der Detektion des Strahls und andererseits mit der Optimierung der Strahleigenschaften über das Linsensystem beschäftigen. Sie waren eingebunden in die laufenden Forschungs- und Entwicklungsarbeiten und wurden von mir betreut.

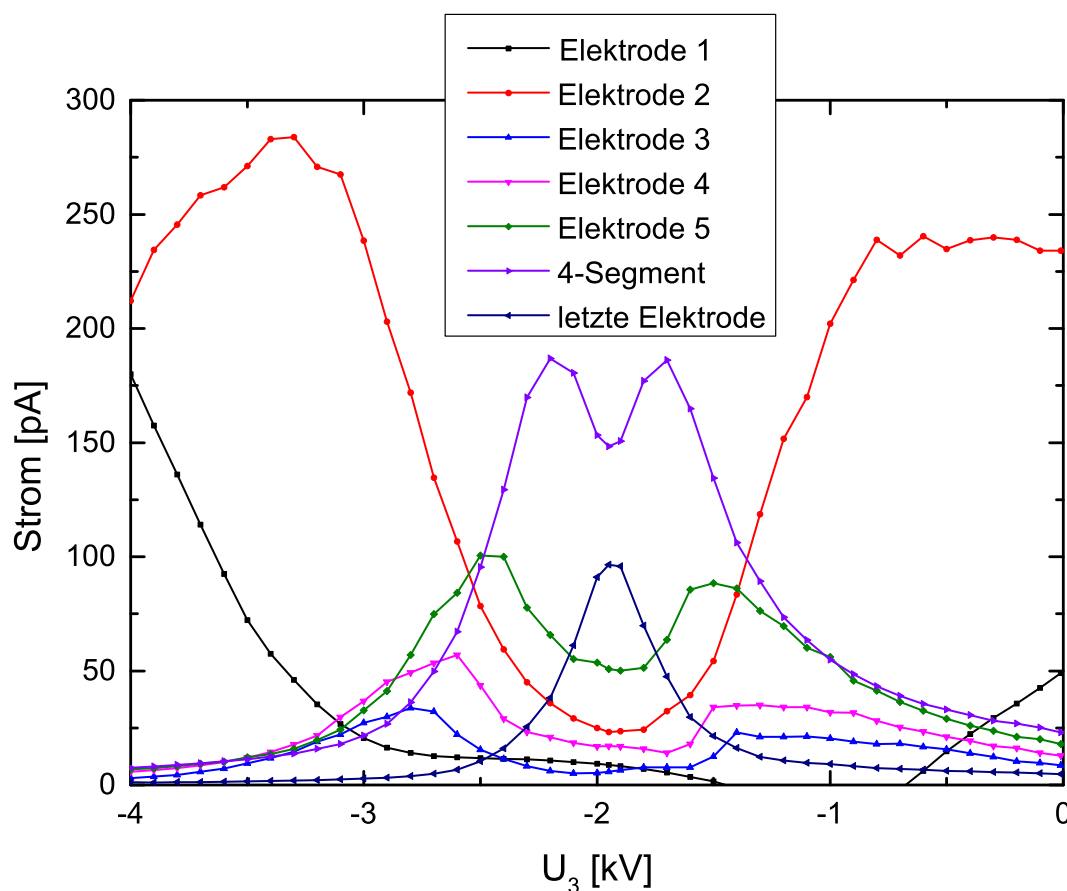


Abbildung 3.8.: Messungen der Fokussierung unterschiedlicher Linsenspannungen mit Hilfe des Detektors. In diesem Falle wurde Spannung U_1 bei ca. -2 kV konstant gehalten, Spannung U_2 war null und U_3 wurde variiert. Es ist nachvollziehbar zu erkennen, wie der Strahl abhängig von U_3 in das Innere des Detektors wandert und wieder heraus.

Abbildung 3.8 zeigt eine typische Messung, bei der anhand der Ströme I_i auf den einzelnen Detektor-Elektroden (i von vorne nach hinten ansteigend) die Fokussierbarkeit des Strahles durch ein bestimmtes Linsensystem untersucht wurde. Hier wurden die Spannungen U_1 und U_3 benutzt, U_2 wurde geerdet. Zuerst wurde die Spannung U_1 so eingestellt, dass der Gesamtstrom auf dem Detektor maximal war, in diesem Fall bei ca. -2 kV. Anschließend wurde die Spannung U_3 schrittweise erhöht, wobei bei jedem Schritt die Ströme auf den einzelnen Elektroden gemessen wurden. Eine Kombination aus einem Keithley 7001 Switch System (zum Schalten zwischen mehreren Strommesskanälen) und einem Keithley 6485 Picoammeter, angesteuert über LabView, erleichterte die Messungen. Wird die Spannung U_3 erhöht, kann anhand von Abbildung 3.8 anschaulich beobachtet werden, wie sich der Fokus des Strahls verschiebt, so dass die Ströme auf den äußeren Elektroden zwischen $-3 \text{ kV} < U_3 < -1 \text{ kV}$ abnehmen und auf den inneren Elektroden zunehmen. Der Gesamtstrom ist im dargestellten Spannungsbereich nahezu konstant bei ca. 400 pA. Im Idealfall bilden sich für den Stromverlauf einer einzelnen Elektrode bei einer solchen Messung jeweils zwei Maxima aus, jeweils vor und hinter dem Bereich der besten Fokussierung. Das Minimum tritt für jede Elektrode ungefähr

bei derselben Spannung $U_3 \approx -1,8$ kV auf und beschreibt den kleinsten Durchmesser des Strahles. Bei dieser Spannung besitzt die letzte Elektrode natürlich ein Maximum, da hier der Strahl am Besten (in dieser Position des Detektors) fokussiert ist. Zu diesem Zeitpunkt besaß der Detektor ein 4-Segment mit Innendurchmesser als vorletzte Elektrode und ein Metallplättchen als letzte Elektrode. Die Durchmesser der Löcher in den einzelnen Elektroden variierten von ca. 20 mm für die erste Elektrode bis zu 1,8 mm für das 4-Segment. So wurden bei der Messung aus Abbildung 3.8 z.B. 100 pA, also 1/4 des Gesamtstromes, hinter dem 4-Segment-Loch und somit auf einem Durchmesser $d < 1,8$ mm gemessen. Anhand einer solchen Fokussierungsmethode und einer Bestimmung der Verteilung der Stromdichten auf den einzelnen Elektroden konnte der Strahldurchmesser in der Position des Detektors bestimmt werden. Dieser befand sich üblicherweise im Bereich von 2-3 mm (Halbwertsbreite) [122]. Nach Bestimmung des Durchmessers des fokussierten Strahls in zwei verschiedenen Abständen zur Ionenquelle auf der Strahlachse konnte über die Aufweitung des Strahls eine erste Abschätzung für den Öffnungswinkel α durchgeführt werden. Mit dem provisorischen Linsensystem wurde α für verschiedene Extraktionsspannungen U_{Ext} der EBIT bestimmt zu $\alpha(U_{\text{Ext}} = -6,5 \text{ kV}) = 2,7 \text{ mrad}$. Für kleinere Werte von U_{Ext} nahm α ab bis zu $\alpha(U_{\text{Ext}} = -5,0 \text{ kV}) = 1,4 \text{ mrad}$.

Das Verfahren der Strahlanalyse mittels des Detektors wurde für unterschiedliche Spannungskombinationen der Linse wiederholt, so dass entweder nur eine einzige Spannung benutzt wurde oder U_1 mit U_3 bzw. U_2 mit U_3 (vgl. Abbildung 3.6 und Skizze 3.7). Zwar konnte der Strahl sogar nur mit einer einzigen Spannung (U_1) fokussiert werden, aber die besten Ergebnisse lieferte die Kombination aus U_1 mit U_3 [121]. Im Laufe weiterer Messungen stellte sich heraus, dass für den endgültigen Aufbau der Anlage eine ausreichende Fokussierung nur mit Benutzung der Spannung U_1 direkt hinter der Extraktionselektrode der EBIT möglich ist.

Erweiterter Testaufbau mit drei Detektoren

Nach erfolgreicher erster Testphase mit einem einzigen Detektor und der Prüfung der Funktionsfähigkeit der provisorischen Linse, wurde der Testaufbau erweitert. Hierfür wurden weitere Bauelemente der *beamline* hinzugefügt, welche die Verbindung zwischen dem bereits installierten Detektor und dem Ablenkmagneten und ebenso den weiteren Verlauf nach der Magnetablenkung gewährleisteten. Jeweils ein Detektor wurde in die Fokuspunkte des Magneten positioniert und ein weiterer wurde in gerader Richtung hinter dem Magneten angebracht (vgl. Abbildung 3.9). Die letzten Elektroden der in den Fokuspunkten positionierten Detektoren wurden entfernt, so dass der fokussierte Strahl ungehindert passieren konnte. Durch geeignete Kombinationen der Linsenspannung und Minimierung der Gesamtströme auf den einzelnen Detektoren sollte mit dieser Methode der Strahl optimal fokussiert und für die vorliegenden Gegebenheiten angepasst werden. In diesem Zusammenhang waren die Messwerte auf Detektor 3 hinter der Magnetablenkung besonders wichtig, da diese ausschlaggebend für die weitere Strahlführung waren. Wäre der Strahl z.B. nach Passage des Magneten zu stark defokussiert bzw. zu breit, wären weitere strahloptische Bauteile (z.B. eine zusätzliche Linse) für den weiteren Verlauf

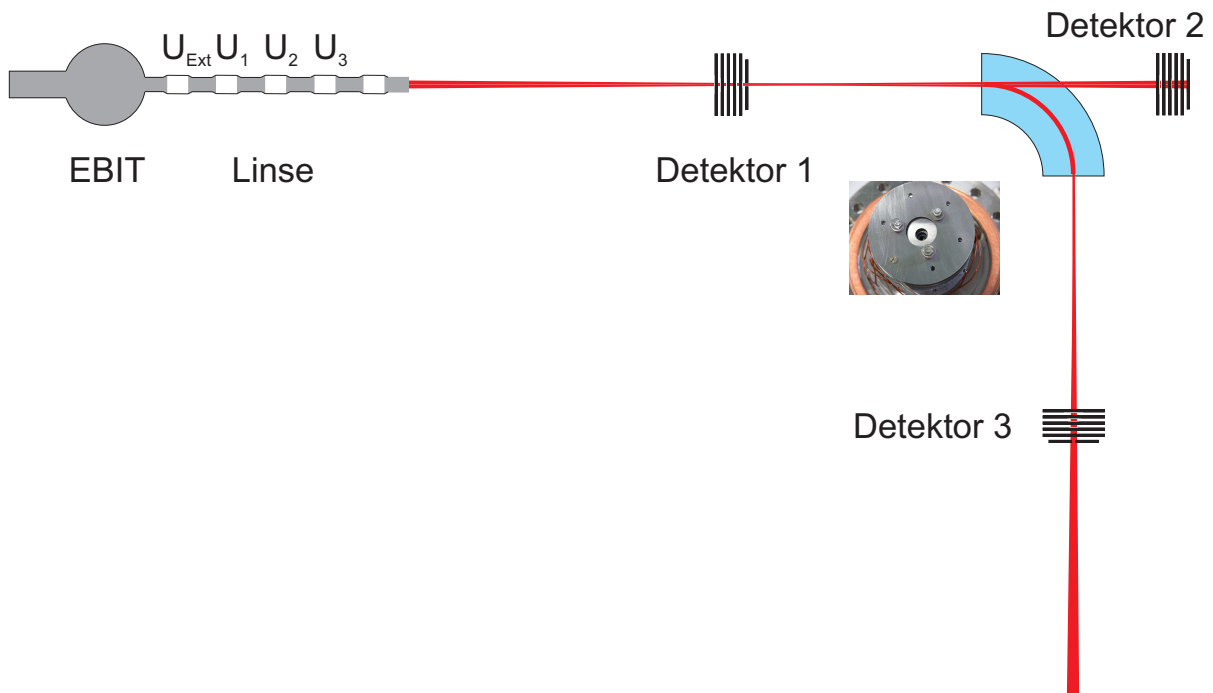


Abbildung 3.9.: Erweiterter Testaufbau mit drei Detektoren und der Magnet-Ablenkung des Strahles. Detektoren 1 und 3 befanden sich im Magnetfokus, deren Bauart vom Prinzip gleich war. Exemplarisch ist das Foto eines Detektors abgebildet.

unabdingbar.

Die folgenden Messungen waren sehr umfangreich, da mit allen drei Linsenspannungen gearbeitet wurde und sich somit zahlreiche zu prüfende Kombinationen ergaben. Für feste Werte von U_1 und U_2 wurde jeweils U_3 schrittweise erhöht und der Strom auf den Detektoren 1 und 2 gemessen. Diese Messreihe wurde für nahezu alle U_1/U_2 -Kombinationen durchgeführt und kann hier nur ausschnittsweise gezeigt werden. Abbildung 3.10 zeigt ein typisches Ergebnis einer solchen Messreihe für $U_1 = -8$ kV und $U_2 = -3$ kV. Zu sehen sind die Ströme auf allen Elektroden von Detektor 1 (a) und 2 (b,c) in Abhängigkeit vom Betrag der negativen Spannung U_3 . Die Nummerierung der Elektroden steigt jeweils von vorne nach hinten an. So ist zu erkennen, wie sich der Durchmesser des Strahls in Detektor 2 (a) im Bereich von $|U_3| \approx 1$ -2 kV verringert, da der Schwerpunkt der Stromwerte von den vorderen auf die hinteren Elektroden wandert (vgl. c). Da die Elektroden 4-9 sehr geringe Stromwerte zeigen, wurden sie separat geplottet (c). Der Strom auf Detektor 1 bleibt im Bereich um $|U_3| \approx 1$ kV in einem Minimum und steigt erst bei 2,5 kV stark an, da der Strahl in diesem Punkt zu groß wird. Es ist zu beachten, dass diese Messung keine optimale Strahlfokussierung zeigt, da der Strom auf den beiden ersten Elektroden von Detektor 2 kein klares Minimum aufweist.

Nach Suche der besten Linseneinstellungen wurden erste Testmessungen mit Detektor 3 (siehe Abbildung 3.9) hinter der Magnetablenkung durchgeführt. Hierfür wurden q/m -Spektren mit entsprechend eingestellten Linsenparametern ermittelt, wobei für jeden Magnetfeldwert der Strom auf allen Elektroden des Detektors 3 gemessen wurde. Die

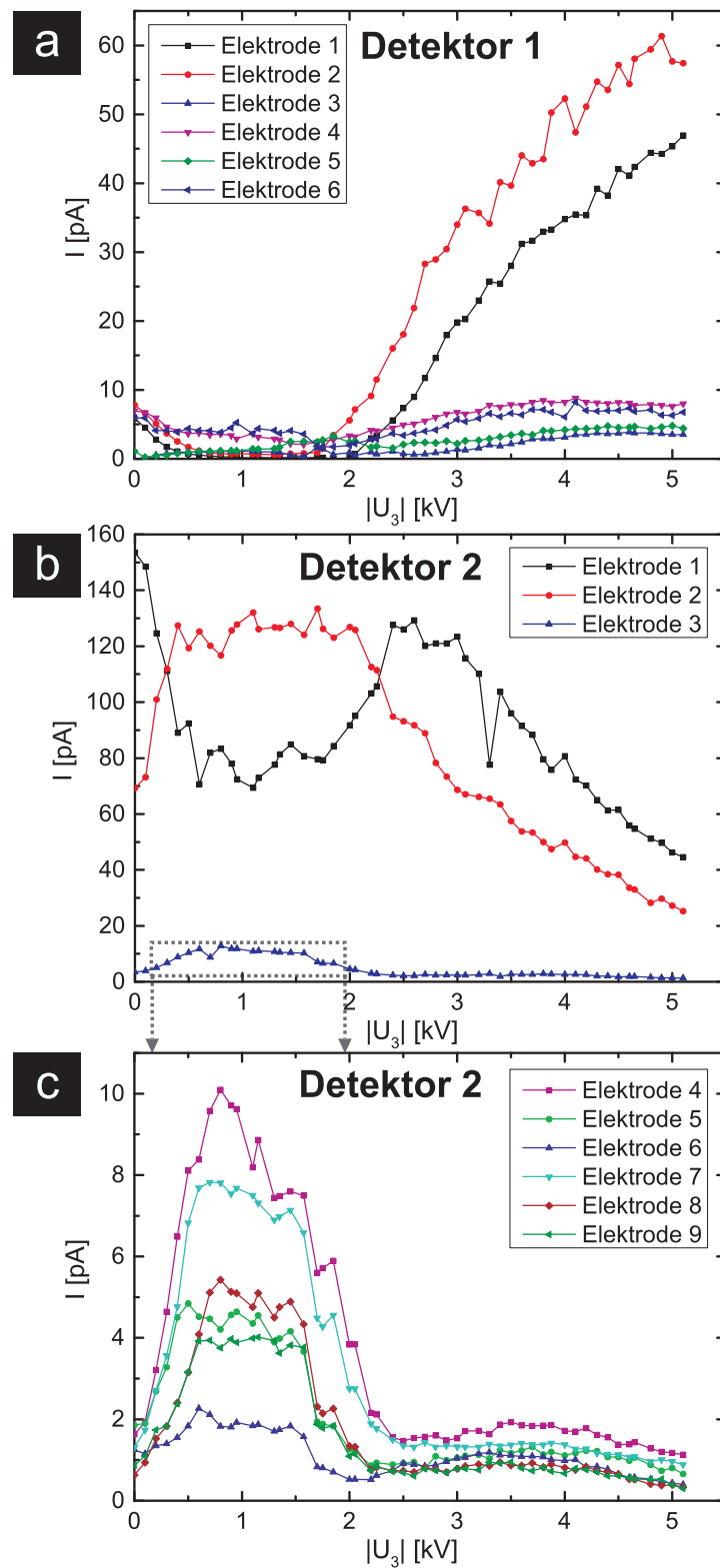


Abbildung 3.10.: Typische Stromwerte auf den Messelektroden der Detektoren 1 und 2 bei der Fokussierung des Ionenstrahls mit drei Linsenspannungen. Detektor 1 (a) befindet sich im eingangsseitigen Magnetfokus, Detektor 2 (b,c) befindet sich in gerader Richtung hinter dem Magneten (s. Abbildung 3.9). Die Ströme auf vorderen Elektroden (b) und hinteren Elektroden (c) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit aufgeteilt.

Messung wurde über LabView realisiert und wird in Abschnitt 3.5 im Zusammenhang mit der kompletten Automatisierung der Anlage näher beschrieben. Der Detektor 3 ist aus nur drei Ringelektroden aufgebaut, die aber jeweils eine 4-Segment-Elektrode bilden, so dass auch eine Abweichung von der optischen Achse detektiert werden kann. Im Folgenden wird aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine Anzeige der Einzelelektroden verzichtet und jeweils der Gesamtstrom zugehöriger 4-Segment-Elektroden angezeigt.

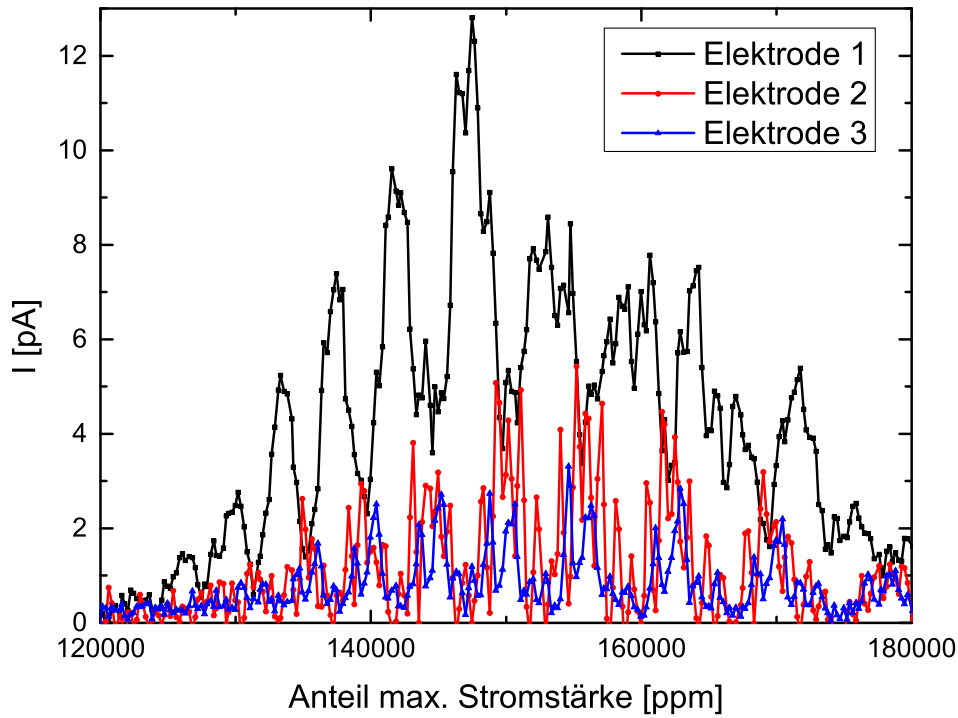


Abbildung 3.11.: Eines der ersten q/m -Spektren an der Duisburger *beamline*, gemessen auf Detektor 3. Einzelne Ladungszustände liegen in den Minima von Elektrode 1, so dass sich auf den hinteren Elektroden (2 und 3) Maxima ausbilden.

Als Ergebnis der vorangegangenen Testmessungen zur Strahlführung ist in Abbildung 3.11 ein solches Spektrum dargestellt, das zum ersten Mal hochgeladene Ionen an der Duisburger *beamline* zeigt, die durch den Magneten nach q/m gefiltert wurden. Wie in Abschnitt 3.2 angekündigt, war die Magnetfeldstärke noch nicht kalibriert, so dass hier der Spulenstrom des Magneten in ppm dargestellt ist. Einzelne Ladungszustände q für Xenon-Ionen sind anhand der Maxima auf den hinteren Elektroden 2 und 3 zu erkennen. Der Strom auf der äußeren Elektrode (1) durchläuft an diesen Positionen Minima, da der Strahl sich hauptsächlich innerhalb des Detektors befindet und auf die Elektroden 2 und 3 trifft. Ein zu erwartendes Minimum auf Elektrode 1 ist hier nicht eindeutig erkennbar, was auf eine fehlende Justage zurückzuführen ist, so dass der Strahl nicht exakt entlang der optischen Achse verläuft. Die Messwerte sind bei dieser Messung noch deutlich verrauscht. Zum einen liegt der Grund in der Messung der Ströme selbst, welche hier noch nicht mit einem Elektrometer erfasst wurden. Zum anderen wurde zu dieser Zeit noch nicht mit isotoopenreinem Xenon gearbeitet. Handelsübliche Xenon-Gase enthalten üblicherweise mehrere Isotope (hauptsächlich $m = 129$, 131 und 132), welche bei der

q/m -Analyse durch den Magneten jeweils einen Beitrag bei leicht unterschiedlichen Magnetfeldern (hier in ppm) liefern (vgl. Abbildung 3.3). Beide Fehlerquellen wurden durch verbesserte Strommessungen (siehe Abschnitt 3.4.3) und den Einsatz von isotonenreinem ^{129}Xe beseitigt.

Diese ersten erfolgreichen q/m -Messungen, die an der Duisburger *beamline* vor dieser Arbeit nicht möglich waren (siehe [27]), bildeten den Abschluss der provisorischen Arbeiten zur Strahlführung. Mit Kenntnis der Funktionsfähigkeit der Linse wurden im Folgenden diverse endgültige Anpassungen der Anlage vorgenommen. Dazu gehörte eine Optimierung des Detektors 1 vor dem Magneten. Die Apertur wurde vergrößert und Elektroden wurden bis auf zwei äußere entfernt, die nur noch zur Kontrolle erforderlich waren. Desweiteren wurden die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Anpassungen und Erweiterungen vorgenommen. Eine der wichtigsten Aufgaben war eine Verbesserung des provisorischen Linsenaufbaus. Durch die Zusammensetzung aus einzelnen Segmenten, die jeweils durch CF-Flansche verbunden waren, war eine zentrierte Ausrichtung der einzelnen Elektroden nicht möglich. Zwischen den Elektroden lagen entweder ein Versatz oder ein Winkel vor, wodurch teilweise erhebliche Linsenfehler und ungewollte Ablenkungen des Strahls verursacht wurden. In den vorangegangenen Messungen wurden diese Auswirkungen immer wieder beobachtet und mussten durch den Einsatz von Deflektoren korrigiert werden. So war besonders auffällig, dass sich die Position des Strahls abhängig von der angelegten Spannung U_3 verschob. Deshalb wurde in mehreren Versuchen in Zusammenarbeit mit einer Werkstatt eine aus einem einzigen Bauteil bestehende Linse gefertigt. Die entsprechende Bauzeichnung ist in Abbildung 3.12 abgebildet.

Mittlerweile bietet die Firma DREEBIT für aktuelle Versionen der EBIT und EBIS ein angepasstes Extraktionssystem zur Strahlformierung an, welches als Komplettpaket erhältlich ist.³ Dieses System arbeitet mit zusätzlichen Elektroden direkt im Anschluss an die Extraktionselektrode der EBIT, welches prinzipiell dem in dieser Arbeit entwickelten System ähnelt. In der hier vorliegenden Arbeit wurde analysiert, dass das Extraktionsverhalten (der DresdenEBIT-A) mit Hilfe von direkt angrenzenden Linsenspannungen optimiert werden muss. Das von DREEBIT angebotene System ist aber aufgrund von Elektrodenlängen im mm-Bereich deutlich kompakter als das ca. 24 cm lange Bauteil dieser Arbeit (s. Abbildung 3.12). So ist für zukünftige Änderungsarbeiten an der Duisburger Anlage ebenfalls eine Anpassung durch eine verkürzte Version des Extraktions- und Linsensystems vorstellbar.

3.3.2. Justage der Anlage

Ein wichtiger Schritt für die Funktionsfähigkeit der Anlage wurde durch eine optimale Justage der einzelnen Bestandteile der *beamline* durchgeführt. Besonders die einzelnen Bauteile der EBIT sind in diesem Zusammenhang zu erwähnen. Wie in Abschnitt 3.1

³ <http://www.dreebit.com/de/ionenstrahltechnologie/produkte/produkte-ionenquellen.html>

exponentiell mit der Zeit steigt und somit das Netzteil überlastet.

Sollte der Leckstrom generell für alle Kombinationen von U_{ion} , U_C und I_{Heiz} bzw. bei bekannten optimalen Parametern zu hoch sein, ist dies ein untrügliches Zeichen für eine schlechte Justage. Zu Beginn dieser Arbeit lagen diese Probleme vor, die erst durch eine Justage der Anlage mit Hilfe eines Lasers behoben wurden. Dazu wurde der schwer bewegliche Ablenkmagnet als Referenz genommen und alle weiteren Segmente wurden an diesen angepasst. Bei belüfteter Anlage wurde ein Laserstrahl von dem Magneten aus in Richtung der EBIT als Strahlachse verwendet. Nun wurden neben den weiteren Segmenten der *beamline* die Driftröhren der EBIT auf diese optische Achse angepasst. Hierfür ist es nötig, die Elektronenkanone und die Extraktionselektrode zu entfernen, so dass beide Seiten der EBIT geöffnet sind. Im Idealfall fällt der Laserstrahl durch die Aperturen der Driftröhren hindurch auf einen Punkt an der Wand hinter der EBIT. Ist dies nicht der Fall, müssen die Driftröhren über Montierflansche nachjustiert werden. Anschließend muss die Elektronenkanone wieder montiert werden, so dass sie optimal bezüglich der Driftröhrenachse ausgerichtet ist. Eine Prozedur zur Justage der beiden Bauteile ist im Anhang beschrieben (s. Abschnitt B). Nach erfolgreicher Durchführung der Justageschritte ist ein signifikant höherer Elektronenemissionsstrom bei minimalem Leckstrom auf den Driftröhren zu beobachten, wodurch ebenso der extrahierte Ionenstrom vergrößert wird. Typischerweise befindet sich an der Duisburger *beamline* der Leckstrom auf den Driftröhren im Bereich von $< 20 \mu\text{A}$ bei einem Elektronenemissionsstrom von ca. 25 mA.

3.4. Bestrahlungskammer

Nach den strahldiagnostischen Messungen und den vorläufigen Testaufbauten zur Strahlführung wurde eine Bestrahlungskammer nach der Magnetablenkung installiert, um Bestrahlungen von Proben mit hochgeladenen Ionen durchzuführen. Diese Kammer besteht aus einem CF100-Doppelkreuz im Strahlverlauf, woran zusätzlich ein Manipulator, Vakuumequipment und ein Transfersystem inklusive Probenschleuse angeschlossen sind.

3.4.1. Manipulator, Probenhalter und Faraday Cup

Ein Omniax MX100 Manipulator der Firma VG Scienta wurde installiert, der in drei Achsen beweglich und in einer Achse drehbar ist. Ausgestattet ist er mit einem Standard-Probenhaltersystem (für Omicron Probenplättchen), das zusätzlich um eine weitere Achse drehbar ist. Eine Elektronenstoßheizung ist ebenfalls installiert. Der Manipulator ist vertikal eingebaut und bietet mit 10 cm vertikalem Hub und jeweils 5 cm horizontalem Hub ausreichend Bewegungsmöglichkeiten, um den Ionenstrahl zu detektieren bzw. zu vermessen. Der Probenhalter wurde im Laufe dieser Arbeit speziell für die Anforderungen dieser *beamline* umgebaut und ergänzt, ohne die Funktion des Manipulators einzuschränken. In Abbildung 3.13 ist der Manipulatorkopf inklusive Probenhalter zu erkennen. Der

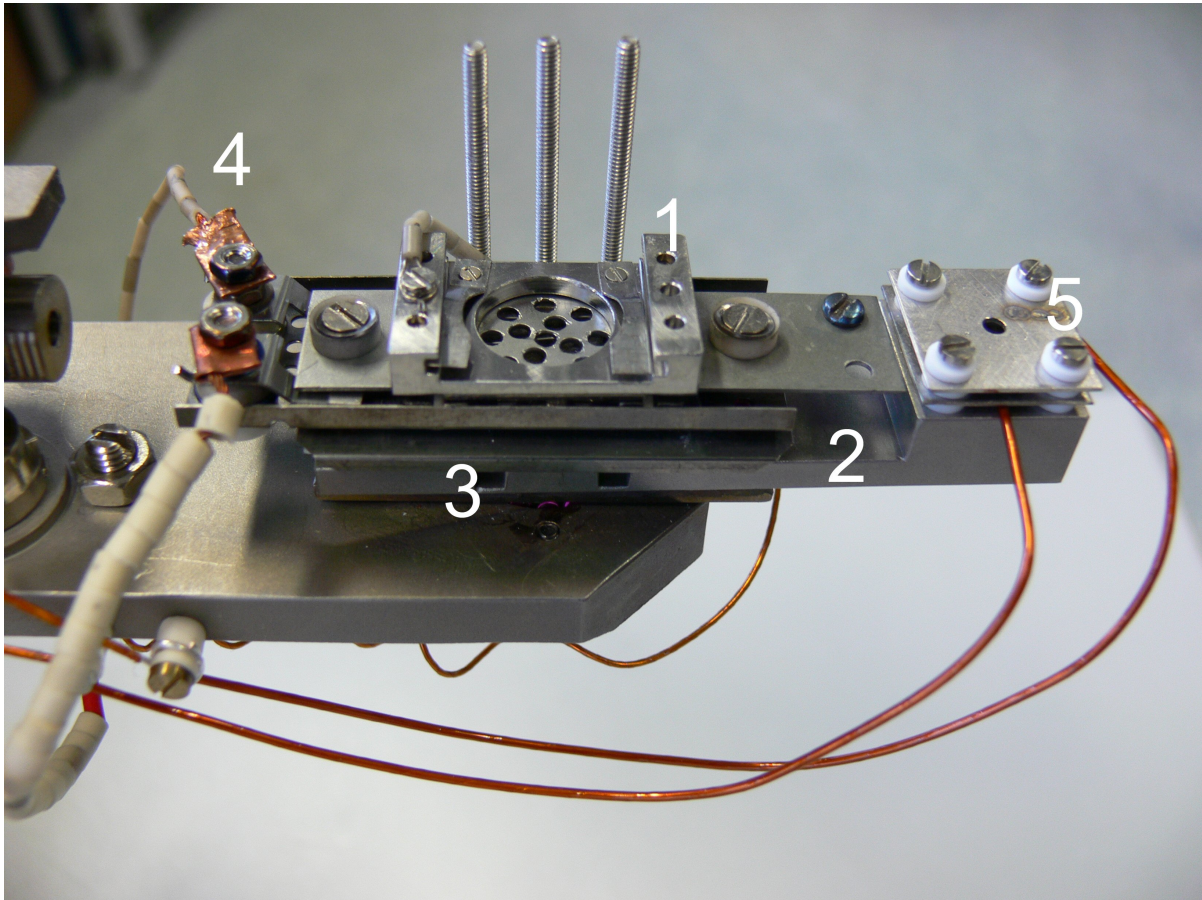


Abbildung 3.13.: Umgebauter Omicron-Probenhalter, bestehend aus 1: Probeneinschub, 2: neu gefertigte Grundplatte inklusive Transferstangeneinschub (3), 4: Kontakte für Probenheizung, 5: Faraday Cup.

Probeneinschub (1) umfasst den obersten Block, an dem Blattfedern zur Probenfixierung und Bodenlöcher von der Elektronenstoßheizung zu erkennen sind. Von dem Filament der Heizung (durch die Löcher als dünne Fäden sichtbar) werden Elektronen in Richtung Probenträger beschleunigt und heizen diesen und die Probe mittels Elektronenstöße. (2) markiert die spezielle Anfertigung, die zwischen die einzelnen Bauteile montiert wurde und mit Einschublöchern für eine Transferstange ausgestattet wurde (3). Das Bauteil (2) ist mit einer Möglichkeit zur elektrischen Probenkontaktierung (Gewindestangen) ausgestattet und hat zentral eine große Bohrung um Wärmestau bei Heizungsbetrieb zu verhindern. Die Heizungsanschlüsse sind mit (4) gekennzeichnet.

Der Zweck der Erweiterung ist ein Faraday-Cup (FC) (5), der im Prinzip aus einer isolierten Messelektrode (dem FC selbst) und zwei elektrisch separat angeschlossenen Lochblenden besteht. Ein FC bietet zwei Vorteile bei der Bestimmung eines Stroms aus geladenen Teilchen. Einerseits liefert die Lochblende Möglichkeiten zur räumlichen Vermessung des Ionenstrahls, da Ionen durch eine räumlich sehr begrenzte Fläche gelangen müssen, bevor sie detektiert werden können. Typischerweise liegt der Lochdurchmesser im Bereich von wenigen mm, so dass eine Abtastung des Strahlstroms möglich ist. Dieses Verfahren wird in Abschnitt 3.6.3 detailliert erläutert. Andererseits wurde durch den Einbau einer zweiten Blende ein Mittel zur Reduzierung des Fehlers der Ionenstrommessung geschaffen. Beim Auftreffen der Ionen im FC werden die zusätzlichen positiven Ladungen durch den Erdkontakt wieder neutralisiert und es wird ein positiver Strom detektiert. Außerdem werden durch den Einschlag von Ionen im FC Elektronen emittiert, die einen zusätzlichen Beitrag zum gemessenen Strom liefern, weil sie vom Erdkontakt ebenfalls wieder nachgefüllt werden müssen und somit den Ionenstrom I_{ion} künstlich erhöhen. Diese emittierten Elektronen müssen berücksichtigt werden, um den Fehler zu korrigieren. Die Form des FC, der üblicherweise auf Erdpotential liegt, bewirkt teilweise einen Einfang der zu berücksichtigenden Elektronen. Zusätzlich wird zwischen der zweiten Blende und dem FC eine geringe Spannung angelegt, die emittierte Elektronen wieder in den FC drückt. Eine Skizze des FC ist in Abbildung 3.14 gezeigt.

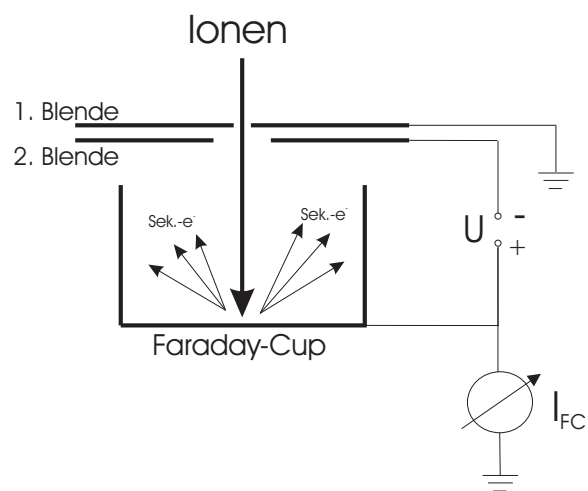


Abbildung 3.14.: Der FC besteht aus einer oben offenen zylinderförmigen Messelektrode und zwei Lochblenden darüber, von denen die obere üblicherweise auf Erdpotential liegt, wohingegen zwischen der unteren und dem FC eine Spannung anliegt, um aus dem FC emittierte Elektronen wieder einzusammeln.

In dieser Bestrahlungskammer wurden die in Abschnitt 4.2 beschriebenen Bestrahlungsexperimente durchgeführt. Ebenso wurden die in Abschnitt 3.6.1 beschriebenen abschließenden Messungen zur Strahldetektion und -qualität der separierten Ladungszu-

stände des Strahls durchgeführt.

3.4.2. Transfersystem und Schleuse

Um die Effizienz und Leistungsfähigkeit der Apparatur hinsichtlich Probenbestrahlung und Bestrahlungsserien mit hochgeladenen Ionen zu vergrößern, wurde an die Bestrahlungskammer ein Transfer- und Schleusensystem angebaut. Das Schleusensystem besteht aus einem CF63 Doppelkreuz mit separatem Vakuumsystem (Turbomolekularpumpe, Vorvakuumleitung, Druckmessgerät), das von der Bestrahlungskammer durch einen Vakuumschieber getrennt ist. Proben (auf Probenträgern) können mit Hilfe einer magnetisch gelagerten Transferstange, ausgerüstet mit einer Probenzange für Omicron-Probenplättchen, bei geöffnetem Vakuumschieber und geeigneter Manipulatorposition in den Halter des Manipulators geschoben werden. In Abbildung 3.15 ist ein Modell des Anlagensystems gezeigt, auf dem u.a. das Schleusenkreuz, die Transferstange und der Manipulator zu erkennen sind. Ein Schnellverschlussfenster am Deckel des Schleusenkreuzes erlaubt schnelles und einfaches Entnehmen und Einbauen von Proben in die an der Transferstange befindliche Probenzange. Ein solches System liefert große Zeitersparnis, da der Druck in der Probenkammer von einem Probenwechsel quasi unberührt bleibt und deshalb keine ungewollten Wartezeiten entstehen. Zusätzlich zum Schleusen- und Transfersystem wurde ein Probenparkplatz innerhalb der Schleuse geplant und angefertigt, um weitere Zeitersparnis und Bedienerfreundlichkeit zu erlangen. In Abbildung 3.15 ist dieser innerhalb des Modells lediglich als roter Pfeil markiert. Im linken Inset ist eine Fotografie aus Sicht von oben in die Schleuse hinein abgebildet. Hier ist der Probenparkplatz zu erkennen, welcher von rechts mit einem linearen Hub in das Schleusenkreuz herein und hinaus geschoben werden kann. Der Probenparkplatz bietet Platz für fünf Probenträger, die entweder direkt (bei geöffnetem Fenster) mit einer Pinzette gewechselt werden können oder mit Hilfe der Transferstange in den Manipulator und zurück transferiert werden können. Eine am Magneten montierte Kamera erlaubt die Sicht auf den Manipulator (siehe Abbildung 3.15, Inset rechts), wodurch ein Transfer mit Hilfe der Transferstange und der Probenzange erst möglich wird. Diese Kombination aus Probenparkplatz, Schleusen- und Transfersystem bietet die Möglichkeit, fünf Proben gleichzeitig in die Vakuumanlage einzubauen und eine Bestrahlungsserie in minimaler Zeit durchzuführen, ohne die Vakuumanlage zwischen den Bestrahlungen zu belüften.

3.4.3. Strommessung

Ionenstrahlen lassen sich auf relativ simple Weise über eine Strommessung der Elektronen zwischen einer Metallplatte, die sich im Strahl befindet, und einem Erdkontakt messen. Eine Erweiterung dieses Prinzips bietet der bereits beschriebene Faraday Cup (Abschnitt 3.4.1). Mit handelsüblichen Messinstrumenten wie einem Picoamperemeter KE6485 der Firma Keithley kann ein Strahlstrom I_{ion} im Bereich von einigen pA bestimmt werden. Normiert man diesen Strom auf die Fläche A der Apertur des FC erhält man eine Stromdichte, über die berechnet werden kann, wie lange eine Probe mit dieser

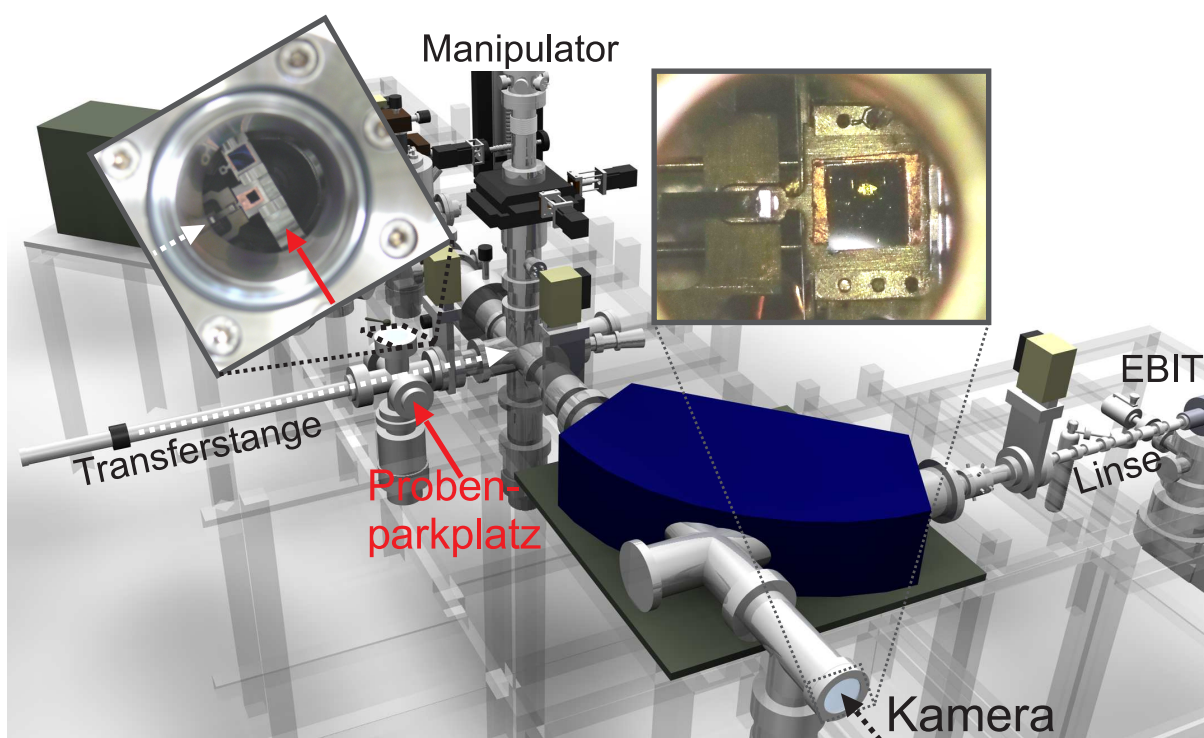


Abbildung 3.15.: Im linken Bereich des Modells befindet sich das Schleusensystem mit Transferstange, Schleusenkreuz und Probenparkplatz (nur als roter Pfeil markiert). Inset links: Fotografie von oben in die Schleuse hinein; zu sehen sind die Probenzange an der Transferstange, Parkplatz und Probe. Inset rechts: Kamerasicht durch den Magneten auf den Manipulatorkopf und Probenzange. Mit der Transferstange sind sowohl der Probenparkplatz als auch der Manipulator erreichbar, so dass Proben z.B. aus dem Probenparkplatz in den Manipulator transferiert werden können.

Stromdichte bestrahlt werden muss, um eine gewünschte Fluenz an Teilchen auf der Probe zu erhalten (siehe Abschnitt 4.2). Diese Normierung birgt allerdings Schwierigkeiten bei bestimmten Strahleigenschaften (siehe dazu Abschnitt 3.6.3).

Es hat sich im Laufe des Aufbaus der Anlage gezeigt, dass der Strom eines gepulsten Strahls mit konventionellen Messgeräten (wie dem Picoamperemeter KE6485) erheblich schwieriger zu messen ist als für den Fall eines ungepulsten Strahls. Das KE6485 tastet zum Beispiel das Messsignal mit einer Frequenz ab, die ein Vielfaches der Netzfrequenz von 50 Hz ist und minimal bei 5 Hz liegt. Im besonderen Falle von hochgeladenen Ionen bis zu $q = 40$, die in der EBIT mit Fallenzeiten von bis zu 2 s erzeugt werden, liegt die Pulsfrequenz des Strahls bei nur ca. 0,5 Hz. Somit würde nur jeder zehnte Messwert einen Beitrag des Ionenstrahls liefern, wodurch das Signal quasi um den Wert null schwankt. Dieses Problem ließe sich mit einer komplizierten zeitlichen Abstimmung der Strommessung auf die Frequenzen bzw. Fallenzeiten der EBIT lösen. Hier werden aber zwei weitere Methoden beschrieben, deren Anwendung in der *beamline* zufriedenstellende Ergebnisse lieferte.

Um die Probleme durch die niedrige Frequenz des Strahles zu umgehen, wurde ein Elektrometer KE6517 der Firma Keithley angeschafft, welches Ladung Q von nur wenigen fC messen kann. Das Gerät kann Ladung über einen einstellbaren Zeitraum (t_{int}) integrieren, anzeigen und den dafür genutzten Kondensator wieder entladen um eine neue Messung zu starten. Eine Strommessung mittels Elektrometer wurde ebenfalls in einem LabView-Programm implementiert. In diesem wird die Ladung an dem Messkontakt über die einstellbare Dauer gemessen. Um aussagekräftige Stromdaten zu erlangen, sollte t_{int} so groß gewählt werden, dass mindestens über mehrere Ionenpulse gemittelt wird. Aus der über mehrere Pulse gemittelten Ladung Q , kann dann entweder durch Division mit t_{int} ein mittlerer Ionenstrom I_{ion} berechnet werden oder durch Division mit der Pulsfrequenz der EBIT die Ladung pro Puls ermittelt werden, die typischerweise bei 0,5 pC/Puls für $q = 40$ und 5 pC/Puls für $q = 30$ liegt (siehe auch Abbildungen 3.16). Diese Messmethode ist zwar etwas zeitintensiv, liefert dafür aber zeitlich konstante und korrekte Stromwerte für den Fall sehr hochgeladener Ionen. durch ein weiteres Messgerät wurden die mit dem Elektrometer erhaltenen Stromwerte überprüft und bestätigt. Durch die Anschaffung eines Ladungsverstärkers HQA-15M-10T der Firma Femto konnten einzelne Ladungspulse im Faraday Cup gemessen werden. Der Ladungsverstärker hat eine Verstärkung von 10 V/pC bei einer Bandbreite von bis zu 15 MHz, so dass es mit diesem Gerät möglich ist, Ionenpulse mit Pulslängen im Bereich von wenigen μs aufzulösen und ausreichend zu verstärken. In Verbindung mit einem Oszilloskop konnten für bis zu $q = 40$ einzelne Ionenpulse aufgelöst werden. Weitere Ergebnisse und Abbildungen dazu befinden sich in Abschnitt 3.6.2 zur Pulslängenmessung. Ermittelt man am Oszilloskop die Höhe der Pulsflanke in V, kann mit der angegebenen Verstärkung die Ladung eines einzelnen Pulses und daraus mit der Fallenfrequenz der EBIT ein Ionenstrom I_{ion} berechnet werden. Ein Vergleich dieser Werte mit Stromwerten, die durch mit Hilfe des Elektrometers erfasst wurden, zeigte nur minimale Abweichung unter diesen, welche möglicherweise durch eine zu kurze Integrationszeit t_{int} des Elektrometers und somit eine zu geringe Anzahl der gemittelten Pulse zu Stande kam. Die Integrationszeit t_{int} sollte

abhängig von der Pulsfrequenz der EBIT gewählt werden und für eine glatte Messkurve bei annähernd $10 \cdot t_{\text{Falle}}$ liegen.

Beide im Rahmen dieser Arbeit eingerichteten Methoden zur Messung von geringen Strömen einzelner HCI-Pulse erlaubten die Detektion von sehr hochgeladenen Ionen, wie z.B. Xe^{42+} . Die in Abschnitt 3.6 präsentierten q/m -Spektren sind auch ein Ergebnis dieser optimierten Strommessung.

3.5. Automatisierung

Um die Funktionalität der Ionenstrahlanlage zu erhöhen, wurde sie im Laufe dieser Arbeit Schritt für Schritt automatisiert, so dass sie mit einem einzigen Computer zentral bedient werden kann. Dadurch wurde nicht nur die Bedienerfreundlichkeit erhöht. Ebenso wurde durch mehrere Programmsicherungen einer fehlerhaften Benutzung vorgebeugt. Im Weiteren werden die einzelnen Elemente dieser Automatisierung und das zur Steuerung erstellte PC-Programm erläutert.

Da die Ionenstrahlanlage aus verschiedensten Netzteilen bzw. Steuergeräten und Messgeräten unterschiedlicher Firmen besteht, musste der PC bzw. das Programm über zahlreiche Schnittstellen mit diesen kommunizieren. Zur Kommunikation werden zur Zeit die Schnittstellen GPIB, RS232, RS485, CAN-BUS, PCI und USB verwendet. Die Steuergeräte der EBIT besitzen ausschließlich analoge Schnittstellen, so dass hier 0-10 V-Signale als Input bzw. Output für jede steuerbare Größe anliegen. Hierfür stand eine PCI-Karte der Firma National Instruments mit 16 analogen Eingängen zur Verfügung, die mit einem USB-Modul NI9264 derselben Firma mit 16 analogen Ausgängen erweitert wurde. Diese Ein- und Ausgänge wurden über eine Verteilerbox mit den entsprechenden Kanälen in den analogen Schnittstellen verkabelt, so dass alle Spannungen bzw. Ströme der EBIT-Netzteile von einem PC ein- bzw. ausgelesen werden konnten. Ausschließlich die Fallenzeiten sind vom Hersteller als nicht extern steuerbar vorgesehen, hierzu kann nur ein externes Trigger-Signal verwendet werden. Zusätzlich zu der EBIT-Steuerung wurden Hochspannungsnetzteile der Firma FUG verschaltet, die ebenfalls analoge Schnittstellen besitzen und die Spannung der drei Linsensegmente liefern.

Der Magnet kommuniziert über eine RS232-Schnittstelle mit dem PC, wobei hier eine sinnvolle Steuerung nur über relative Werte in ppm bezogen auf den maximalen Strom des Netzteils möglich ist. Zu Beginn dieser Arbeit wurden die relativen Werte nach einer Kalibrierung in Feldstärken umgerechnet (s. Abschnitt 3.2). Bedingt durch Schwankungen und Hysterese-Effekte ist diese Methode nicht verlässlich. Besonders für hochgeladene Ionen im Bereich $q > 35$, welche üblicherweise nach der Magnetablenkung eng nebeneinander liegen, ist eine Identifizierung anhand der kalibrierten Daten fehlerbehaftet. Deshalb wurde ein Gaussmeter (Modell 425) der Firma Cryophysics angeschafft, welches über USB ausgelesen werden kann.

Deflektoren werden über Netzteile der Firma iseg betrieben, die über den CAN-BUS mit dem PC kommunizieren. Messgeräte zur Stromerfassung der Firma Keithley (Picoamperemeter KE 6485, Elektrometer KE 6517 und Switch KE 7001) kommunizieren über

GPIB mit dem PC.

Um die Steuerung der EBIT und der Anlage zu komplettieren, wurden vier einfache Schrittmotoren der Firma Nanotec eingesetzt. Diese wurden über speziell angefertigte Kupplungen und Halterungen einerseits an den x-, y- und z-Achsen des Manipulators der Bestrahlungskammer (s. abschnitt 3.4.1) und andererseits am Gaseinlassventil des Ionisationsgasreservoirs der EBIT angebracht. Die Motoren wurden über eine Verteiler-Box geschaltet und über RS485 angesteuert. Da ein motorisierter Gaseinlass keinen Sinn macht ohne eine Kontrolle des Druckes in der EBIT, wurde auch das Signal des Druckmessgeräts analog ausgelesen.

Nach Fertigstellung der einzelnen Steuereinheiten und Kommunikationstests über einzelne Schnittstellen, wurden die oben genannten Segmente Schritt für Schritt in ein selbst erstelltes LabView-Programm implementiert. Dieses Programm leistet einerseits die Steuerung der Geräte der gesamten Anlage und andererseits liefert es diverse Messprozeduren zur Strahlungsmessung. Im Folgenden wird ein Abriss des Programms gegeben, wobei einige Prozeduren detailliert beschrieben werden, um die Funktionalität der Automatisierung und des Programms zu verdeutlichen.

Ein Hauptbestandteil des Programms besteht in der Steuerung und Kontrolle der EBIT. Die einzelnen Spannungen und Ströme können während des Betriebes im Rahmen festgelegter Werte gesetzt werden. Ebenso werden sie in kurzen Zeitintervallen (unter einer Sekunde) vom Programm zurückgelesen und kontrolliert. Sofern eine Größe bei dieser Kontrolle außerhalb festgelegter Grenzwerte liegt, bewirkt es eine kontrollierte Abschaltung der EBIT. So wird sichergestellt, dass während eines Langzeitbetriebs der Anlage Extremfälle kompensiert bzw. Schäden z.B. an der Kathode der EBIT vermieden werden. Eine kontinuierliche Überwachung des Gasdrucks in der EBIT liefert in Verbindung mit programminternen Grenzwerten eine weitere Sicherung. Zur Einschaltung der EBIT bzw. Erhöhung des Heizstroms der Kathode I_C wurde eine weitere Prozedur implementiert. Diese gewährleistet eine langsame, kontrollierte Erhöhung von I_C bis zum eingestellten Maximalwert, wobei dabei jederzeit der Druckanstieg in der Quelle überwacht wird und gegebenenfalls die Erhöhung von I_C verzögert oder unterbrochen wird (z.B. bei $p > 1 \cdot 10^{-9}$ mbar). Hierdurch kann die Lebensdauer der Kathode deutlich erhöht werden. Ein im Programm implementierter PID-Regler, welcher die Schrittmotorposition des Motors am Gaseinlassventil regelt und zurückliest, stellt den Einlass des Ionisationsgases als auch die Konstanz des Gasdrucks über längere Zeit sicher. Allein durch diese Steuerungen und Kontrollmechanismen der EBIT in Verbindung mit der Gasdruckregelung ist ein konstanter Betrieb gewährleistet und ermöglicht z.B. stundenlange Bestrahlungen über Nacht unter gleichen Bedingungen. Desweiteren kann eine Bestrahlung durch einen implementierten Timer nach einer bestimmten Zeit durch eine kontrollierte Abschaltung der EBIT beendet werden.

Neben diesem gesteuerten Betrieb der EBIT stehen im Programm mehrere Möglichkeiten der Messung des Strahlstromes zur Verfügung. Darunter bildet die Magnetsteuerung in Verbindung mit der Hall-Sonde und der in Abschnitt 3.4.3 genannten Elektrometermessung den größten Vorteil. In einem vom Benutzer eingegebenen Magnetfeldbereich in mT wird das Magnetfeld schrittweise erhöht und kontrolliert. Der Ionenstrom im FC (s.

Abbildung 3.14) wird mit dem Elektrometer gemessen, sobald das Magnetfeld entsprechend konstant eingestellt ist. Die gemessenen Daten (Strahlstrom I_{ion} über Magnetfeld B) werden sofort grafisch dargestellt und bei Bedarf gespeichert (siehe Abschnitt 3.6.1). So wird der Strahl automatisch in einstellbarer Genauigkeit vom Programm in seine Ladungszustände separiert (vgl. Abbildung 3.3). Anschließend kann der Benutzer den gewünschten Ladungszustand q durch Setzen des entsprechenden B -Wertes mit dem FC näher untersuchen, z.B. mit einer Rastermessung (siehe Abbildung 3.24). Durch die Elektrometer-Strommessung bietet diese Art der Spektrenmessung große Vorteile bei der Identifizierung der einzelnen q -Peaks, besonders im hochgeladenen Bereich $35 < q < 42$, und bei der Wahl der EBIT-Parameter wie z.B. der Fallenzeit t_{Falle} .

3.6. Ergebnisse des Aufbaus

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, welche Ergebnisse und Fortschritte durch die in den vorigen Abschnitten durchgeführten Neuerungen und Optimierungen erzielt wurden. Dazu zählen hauptsächlich die in Abschnitt 3.6.1 präsentierten Spektren, die verdeutlichen, dass hochgeladene Ionen erzeugt, fokussiert und durch die Anlage an eine bestimmte Position geleitet werden. Anhand der Spektren können einzelne Ladungszustände eines Xenon-Ionenstrahls bis zu $q = 42$ separiert und detektiert werden. Desweiteren werden Strahlraten bezüglich der Pulslänge (siehe Abschnitt 3.6.2), der räumlichen Abmessungen und Teilchendichte (Abschnitt 3.6.3) geliefert, die für weitere, geplante Experimente (oder Projekte) von Bedeutung sind.

3.6.1. Ladungsspektren

Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben ist, wird der Ionenstrahl durch den Magneten in seine q/m -Bestandteile separiert. In dieser Anlage wird zur Zeit ausschließlich mit isotoopenreinem ^{129}Xe als Ionisationsgas gearbeitet, so dass bei entsprechendem Magnetfeld B jeweils nur ein Ladungszustand q im Faraday Cup (FC) detektiert wird (vgl. Abbildung 3.3). Eine Ausnahme bilden Restgase in der Quelle, die ebenfalls ionisiert werden und in den Strahlkanal gelangen, z.B. N, O und H. Diese können aber aufgrund der größtenteils deutlich unterschiedlichen q/m -Verhältnisse separat aufgelöst werden.

Die gemessenen Ladungsspektren sind, wie schon im Abschnitt zur Ionenquelle 3.2 beschrieben wurde, von mehreren Parametern der EBIT abhängig. Die Potentiale U_C und U_{ion} bestimmen die Elektronenenergie E_e , die größer als die Ionisierungsenergie des gewünschten Ladungszustandes q sein sollte. Vom Hersteller wird eine 2,7-fach größere Elektronenenergie empfohlen. Desweiteren wird das Spektrum durch die Ioneneinschlusszeit t_{Falle} bestimmt, während der sich der gewünschte mittlere Ladungszustand in den Driftröhren entwickelt. Außerdem beeinflussen die Fallenpotentiale die gemessenen Spektren. Anhand der Größe des ausgangsseitigen Potentials (U_{schalt}) wird zwischen zwei Extraktionsmoden unterschieden. Der gepulste Modus entsteht bei einem symmetrischem

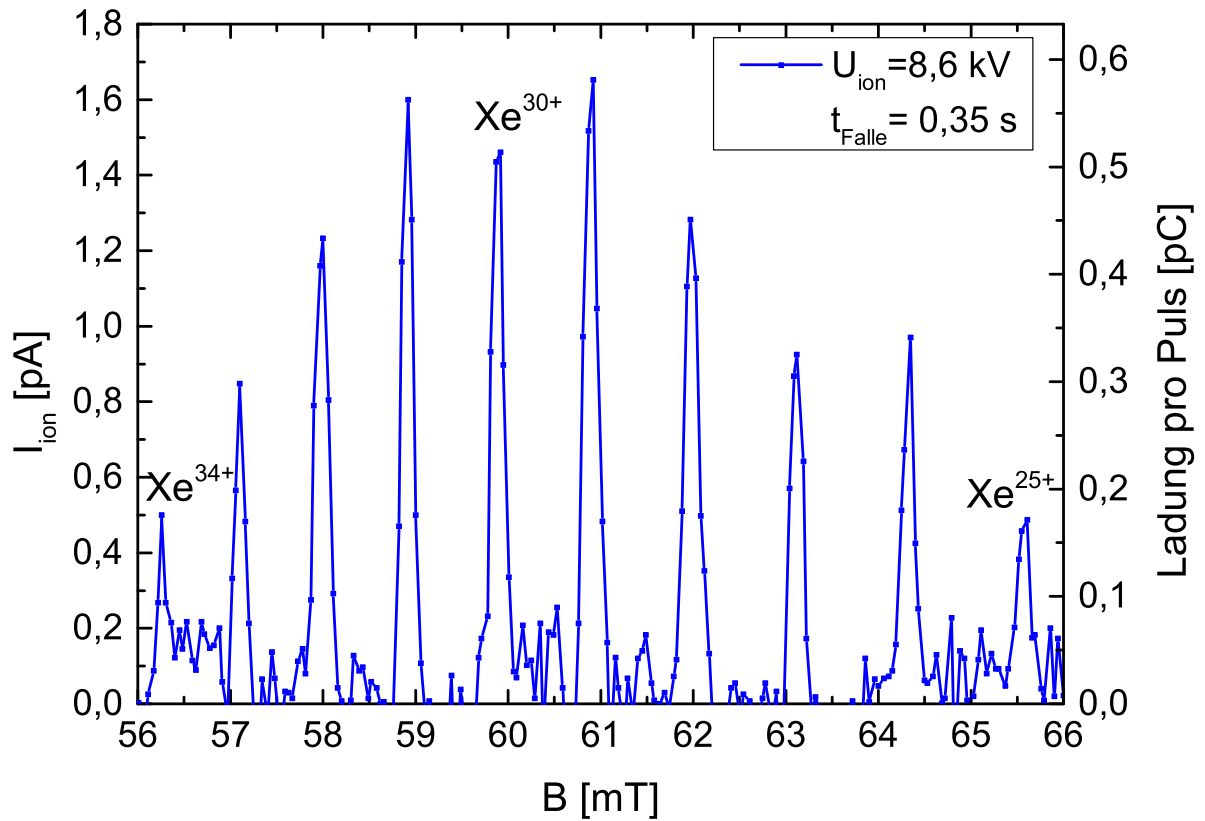


Abbildung 3.16.: Ladungsspektrum (gepulst) von ^{129}Xe -Ionen um den Schwerpunkt $q = 35$, entstanden auf dem Potential $U_{\text{ion}} = 8,6 \text{ kV}$ mit einer Fallenzeit $t_{\text{Falle}} = 0,35 \text{ s}$. Die linke Ordinate zeigt die Messwerte I_{ion} aus der Elektrometermessung, die rechte Skala beschreibt die mit Hilfe der Fallenzeit umgerechneten Q/Puls -Werte.

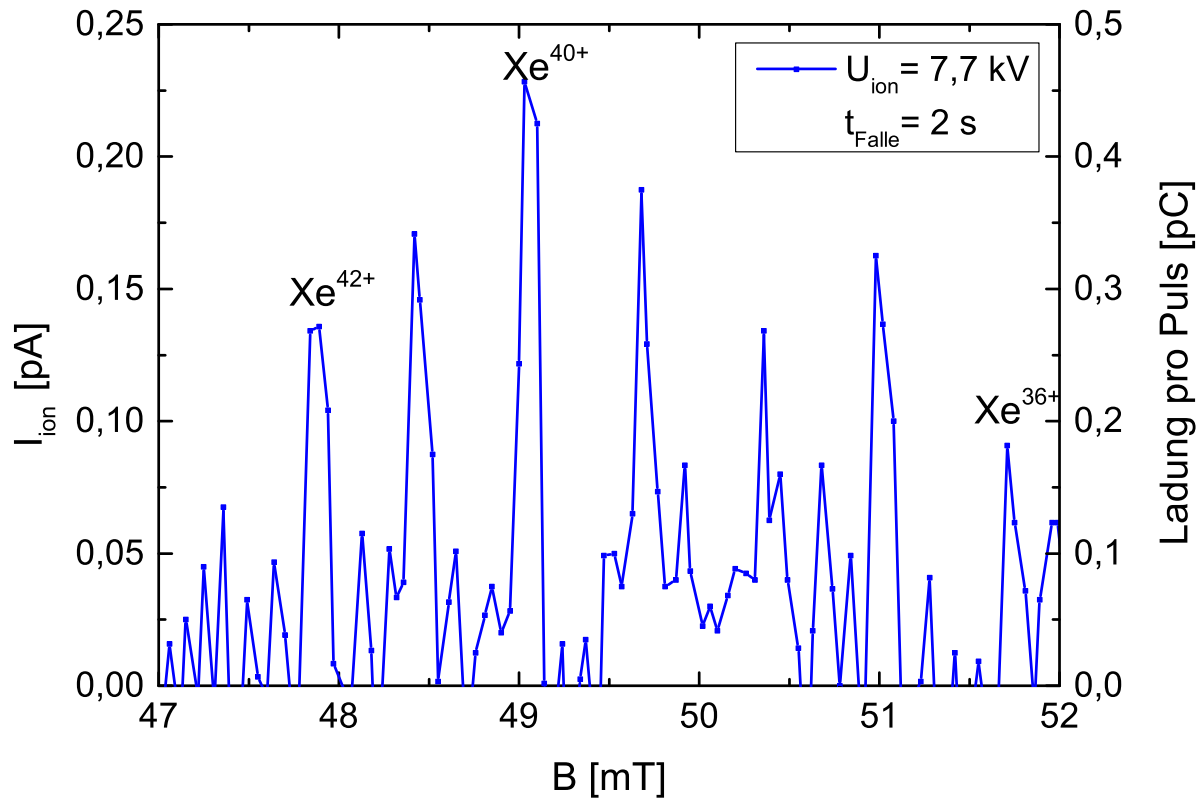


Abbildung 3.17.: Ladungsspektrum (gepulst) von hochgeladenen ^{129}Xe -Ionen um den Schwerpunkt $q = 40$, erzeugt auf dem Potential $U_{\text{ion}} = 7,7 \text{ kV}$ mit einer Fallenzeit $t_{\text{Falle}} = 2 \text{ s}$. Es sind Ionen mit Ladungszuständen bis zu $q = 42$ zu erkennen, welche den maximalen Ladungszustand kennzeichnen, der bis jetzt in dieser Anlage beobachtet wurde. Die linke Skala gibt wieder Elektrometermesswerte an, wobei in diesem Fall über eine Dauer von 12 s Ladung integriert wurde. Die rechte Skala enthält umgerechnete Q/Puls -Werte.

Fallenpotentialtopf, der durch Absenkung des Fallenöffnungspotentials für $U_{\text{unten}} < 0$ geöffnet wird. Ein weiterer Modus ist der Überlaufmodus, auch *leaky mode* genannt. Bei diesem wird das ausgangsseitige Fallenpotential U_{schalt} konstant gehalten im Bereich $0 < U_{\text{schalt}} < U_{\text{Falle}}$ (vgl. Abbildung 3.1), so dass Ionen bei ausreichender Energie (innerhalb der Falle) die Falle verlassen können.

In Abbildung 3.16 ist ein gepulstes Spektrum abgebildet, das bei einer Fallenzeit von $t_{\text{Falle}} = 0,35$ s und einem Ionenpotential von $U_{\text{ion}} = 8,6$ kV aufgenommen wurde. Die Elektronenenergie befand sich bei $E_e = 9,9$ keV und die Fallenzeit wurde auf eine maximale Ionenausbeute für Xe^{30+} eingestellt. Die bei diesen Einstellungen entstandene Ladungsverteilung reicht von $q = 34$ bis $q = 25$ und spiegelt die Ionisations- und Rekombinationsprozesse in der Ionenfalle sehr gut wider, die zu jeweils einem Ladungszustand maximaler Ionenausbeute und benachbarten Ladungszuständen geringerer Ausbeute führen. Durch Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Fallenzeit lässt sich der Schwerpunkt eines solchen Spektrums in Richtung höherer q bzw. kleinerer q verschieben.

Zum Vergleich ist in Abbildung 3.17 ein gepulstes Spektrum bei einer größeren Fallenzeit ($t_{\text{Falle}} = 2$ s) dargestellt, das hochgeladene Ionen mit Ladungszuständen von $q = 42$ bis $q = 36$ beinhaltet. Die Ionen wurden ebenfalls mit einer Elektronenenergie von $E_e = 9,9$ keV erzeugt, wobei aber das Ionenpotential wegen einer höheren Kathodenspannung U_C nur bei $U_{\text{ion}} = 7,7$ kV lag. In diesem Fall führt die große Ioneneinschlusszeit zur Erzeugung der höchsten Ladungszustände, die bis jetzt in dieser Anlage beobachtet wurden. Durch gezielte Optimierung der Parameter wie z.B. der Elektronenenergie oder noch größerer Fallenzeit ließe sich eventuell eine höhere Ausbeute für $q = 42$ erzielen. Jeder Messwert in Abbildung 3.17 wurde mit einer Elektromettermesszeit $t_{\text{int}} = 12$ s aufgenommen, welche in diesem Fall ausreichend ist, um alle Ladungspeaks einwandfrei zu identifizieren. Dennoch könnte die Messreihe bei größerer Integrationszeit $t_{\text{int}} = 10 \cdot t_{\text{Falle}} = 20$ s noch optimiert werden. Beide Abbildungen, 3.17 und 3.16, wurden im gepulsten Modus aufgenommen, der Potentialtopf in der Falle war also symmetrisch. Die rechte Skala in beiden Graphen gibt die Ladung an, die pro Puls vom Strahl transportiert wird, und wurde aus Skalierung des Stromes mit der Pulsfrequenz bzw. Fallenzeit berechnet. Durch Division mit der Ladung der HCI erhält man die Ionenzahl pro Puls, die für $q = 30$ bei $\approx 1,2 \cdot 10^5$ Ionen/Puls liegt und bei $q = 40$ ca. $7 \cdot 10^4$ Ionen/Puls beträgt. Wenn man bedenkt, dass die Teilchenzahl pro Puls für $q = 30$ deutlich höher sein sollte als für $q = 40$, ist es offensichtlich, dass die Parameter für das Spektrum um $q = 30$ in Abbildung 3.16 nicht optimal gewählt sind. Dahingegen ist die Teilchenzahl pro Puls für $q = 40$ annähernd optimal. Hier zeigt sich eine Schwierigkeit für die in Abschnitt 4 präsentierten Bestrahlungsexperimente. Die meisten Experimente werden bei konstanter kinetischer Energie und variablem Ladungszustand durchgeführt. Somit ist U_{ion} , welches die kinetische Energie der Ionen bestimmt, für jeden Ladungszustand fest vorgegeben. Eine Erhöhung oder Verringerung der für die Ionisierung eines bestimmten Ladungszustands nötigen Elektronenenergie ist also nur über eine Änderung von U_C möglich. Die kinetischen Energien von $q = 30$ aus Abbildung 3.16 und $q = 40$ aus Abbildung 3.17 liegen bei 258 keV und 308 keV. Um diese auf einen gemeinsamen Wert zu bringen, müsste man entweder für $q = 40$ von den optimalen EBIT-Einstellungen abweichen und eine

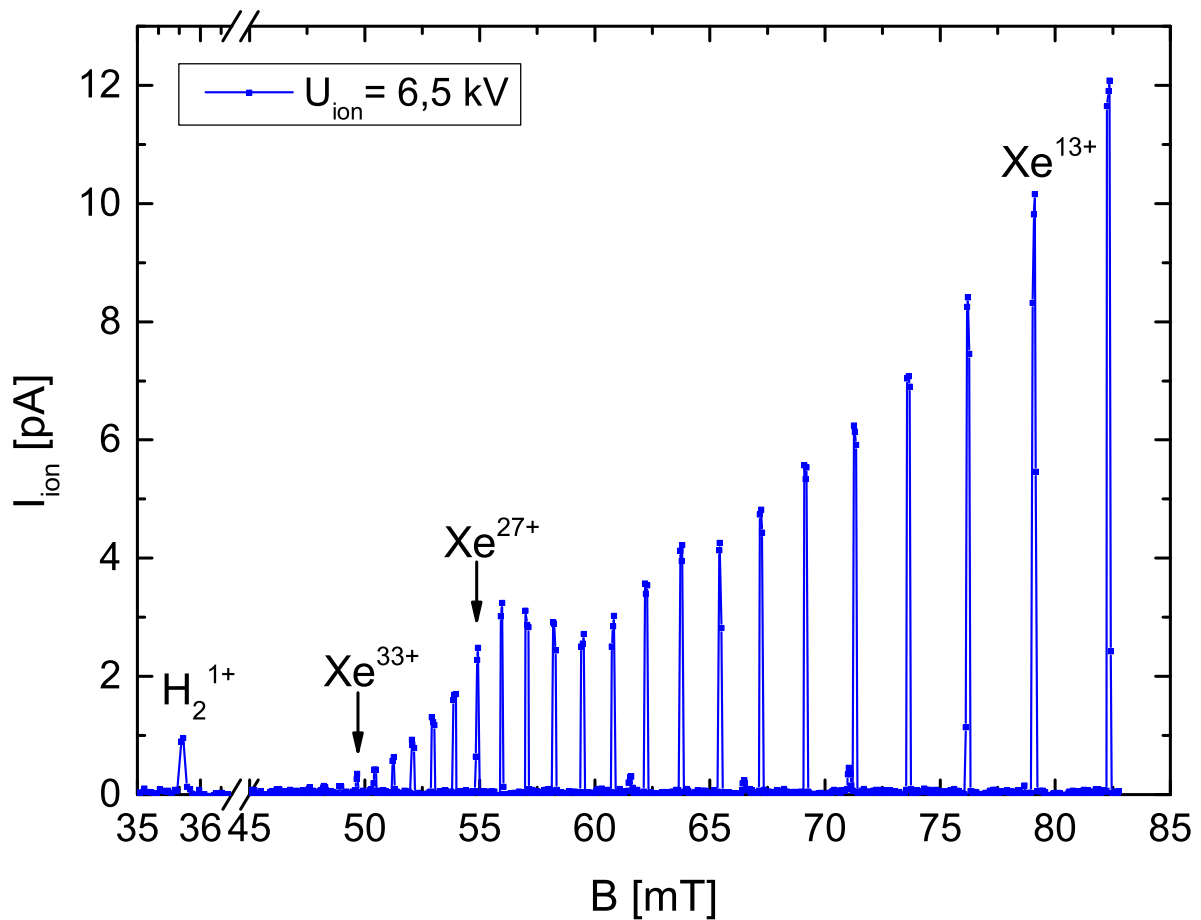


Abbildung 3.18.: Ladungsspektrum bei $U_{\text{ion}} = 6,5 \text{ kV}$ im *leaky mode* mit $U_{\text{Falle}} = 100 \text{ V}$ und $U_{\text{unten}} = 10 \text{ V}$ und $U_{\text{oben}} = 10 \text{ V}$. Durch den konstanten Wert von U_{schalt} entsteht ein asymmetrischer Potentialtopf mit einer ausgangsseitigen Barriere von 10 V , die unabhängig von der Fallenzeit ist. Ionen mit bis zu $q = 33$ können in diesem Fall als un gepulster Strahl die Barriere überwinden.

geringere Ionenausbeute in Kauf nehmen, oder für $q = 30$ die Spannung U_{ion} erhöhen, wodurch sich die Ionisationsbedingungen für diesen Ladungszustand weiter verschlechtern und die Ionenausbeute ebenfalls sinkt. Bei der Wahl einer konstanten kinetischen Energie (für eine Messreihe) muss also einerseits berücksichtigt werden, dass die Ionenausbeuten bestimmter q von den maximalen Ausbeuten abweichen. Andererseits ist zu beachten, dass nicht jeder Ladungszustand mit der gewählten kinetischen Energie bei ausreichender Ionenausbeute erzeugt werden kann.

Überlaufmodus

Eine weitere Möglichkeit der Ionenerzeugung der EBIT ist der mit *leaky mode* bezeichnete Überlaufmodus, welcher mit einem nicht symmetrischen Potentialtopf innerhalb der Falle betrieben wird. Hierbei wird das ausgangsseitige Fallenpotential U_{schalt} (siehe Abbildung 3.2) nicht mehr geschaltet, sondern bleibt auf einem konstanten Wert

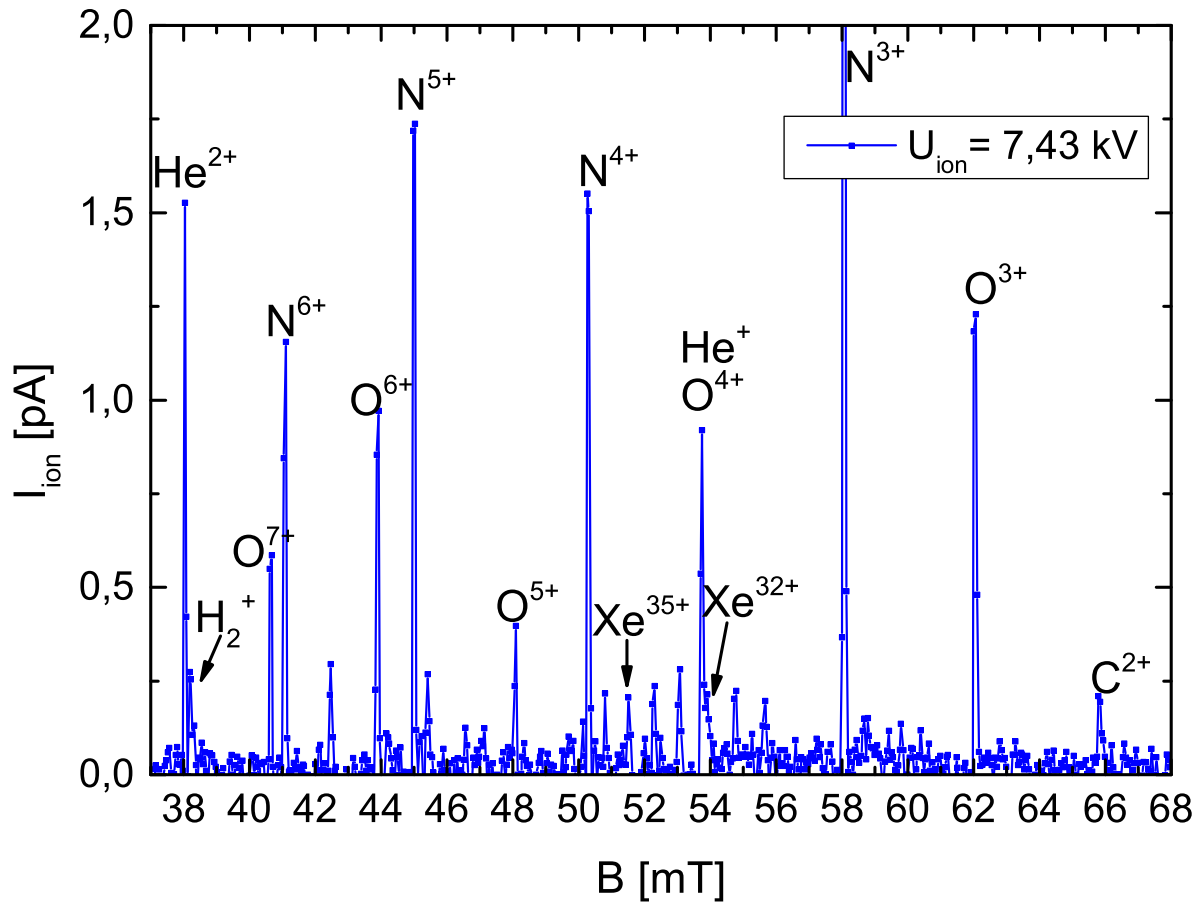


Abbildung 3.19.: Ladungsspektrum bei $U_{\text{ion}} = 7.43 \text{ kV}$ im Hybrid-leaky mode mit $U_{\text{Falle}} = 50 \text{ V}$ und $U_{\text{unten}} = -10 \text{ V}$ und $U_{\text{oben}} = 35 \text{ V}$. Das durch die Fallenzeit $t_{\text{Falle}} = 0.7 \text{ s}$ entstandene Spektrum an hochgeladenen Ionen um Xe^{35+} ist ebenso zu sehen wie zahlreiche Restgasionen, die in erster Linie vermutlich nicht gepulst durch das Überlaufen der Falle im leaky mode entstehen.

$0 \leq U_{\text{oben}} = U_{\text{unten}} \ll U_{\text{Falle}}$. Je nach Potentialdifferenz ergibt sich eine niedrige, konstante Barriere, die aber auch null sein darf. Diese Barriere können Ionen bei ausreichender Energie innerhalb der Falle überwinden, so dass ein dauerhafter „Überlaufstrom“ aus der EBIT resultiert (siehe Abbildung 3.18). Die Energie zur Überwindung der Potentialbarriere ergibt sich hier aus der Temperatur des Gases innerhalb der Falle, welche durch eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung beschreibbar ist. Ein großer Ladungsbereich von $q = 33$ bis $q = 12$ ist mit deutlichen Peaks zu erkennen, wobei auch einige wenige Restgas-Ionen, z.B. bei ca. 62 oder 66 mT, detektiert wurden. Es ist anzumerken, dass dieser Modus nicht unbedingt für die höchsten Ladungszustände geeignet ist, da Ionen sich nicht lange genug in der Falle aufhalten, um derart hohe Ladungszustände zu erreichen. Der im Spektrum zu beobachtende H_2^+ -Peak bei ca. 35,5 mT kann in jeder möglichen EBIT-Einstellung nachgewiesen werden und ist besonders deutlich im *leaky mode* sichtbar. Aus diesem Grund kann er als Referenzpunkt für das Magnetfeld benutzt werden, falls es nötig ist.

In Abbildung 3.19 ist eine Art Hybrid aus *leaky mode* und gepulstem Modus gezeigt. Bei diesem Modus wurde das Potential U_{oben} verringert auf 35 V (bei einer Potentialtopftiefe $U_{\text{Falle}} = 50$ V), so dass es einen Leckstrom durch „Überlaufen“ der Falle geben kann, während die Falle eigentlich geschlossen ist. Zusätzlich wurde die Falle geschaltet, indem sie durch $U_{\text{unten}} = -10$ V nach einer Ioneneinschlusszeit $t_{\text{Falle}} = 0,7$ s geöffnet wurde und somit Ionenpulse erzeugt wurden. Durch diese Kombination aus beiden Modi erhält man einerseits ein Spektrum an hochgeladenen Ionen um Xe^{34+} , ähnlich denen in Abbildungen 3.16 und 3.17, und eine Reihe von Restgas-Peaks, die aufgrund ihrer Dominanz im Spektrum vermutlich ungepulst durch den Überlauf-Modus entstehen.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass mit der Duisburger Ionenstrahlanlage hochgeladene Ionen in einem großen Ladungsbereich von $q = 1$ bis zu $q = 42$ (für Xenon) erzeugt, separiert und detektiert werden können. Jeder einzelne Ladungszustand liefert signifikante Ströme, die zwar mit steigendem q fallen, aber dennoch ausreichend sind, um Bestrahlungsexperimente mit hochgeladenen Ionen durchzuführen. So liefert die Anlage z.B. für $q = 40$ ca. $1 \cdot 10^5$ Ionen pro Sekunde und für $q = 30$ einen Faktor 10 mehr. Durch Änderung des Fallenpotentials der EBIT können die Ionen entweder als gepulster Strahl oder kontinuierlicher Strahl erzeugt werden. Desweiteren kann die kinetische Energie der Ionen in weiten q -Bereichen konstant gehalten werden, wobei letztere durch EBIT-Parameter limitiert sind. So können zwar bei $E_{\text{kin}} = 260$ keV die höchsten Ladungszustände bis $q = 42$ geliefert werden. Dennoch liegt die untere q -Grenze für diese Energie bei minimal $q = 26$, da hier schon eine Spannung von $U_{\text{ion}} = 10$ kV auf den Driftröhren der EBIT benötigt wird. Diese Spannung ist weit entfernt von den optimalen Einstellungen der EBIT für diesen Ladungszustand. Wird die kinetische Energie der Ionen niedriger gewählt, ist die Erzeugung der höchsten q unwahrscheinlich, da eine hierfür notwendige Reduzierung von U_{ion} gleichzeitig die Elektronenenergie E_e und somit auch den Ionisationsfaktor verringert. Diese Verringerung kann nicht vollständig durch eine Erhöhung von U_C ausgeglichen werden, da diese Spannung in ihrem Arbeitsbereich stark limitiert ist. Aus diesem Grund ist es für zukünftige Experimente, welche entweder

einen größeren Ladungsbereich bei $E_{\text{kin}} = \text{konstant}$ oder maximale Flexibilität in E_{kin} verlangen, notwendig, die kinetische Energie der Ionen durch ein geeignetes System derart zu beeinflussen, dass die Parameter der EBIT zur Ionenerzeugung frei gewählt werden können. Ein solches Abbremsssystem wird in Abschnitt 3.7 vorgestellt.

3.6.2. Pulslänge

Messungen zur zeitlichen Länge des Ionenpulses τ wurden in dieser Arbeit mehrfach durchgeführt, da von τ besonders die im Abschnitt 3.7 beschriebene Abbremsung der Ionen abhängig ist. Das hier eingesetzte Abbremsssystem funktioniert nur im gepulsten Strahlbetrieb und ein limitierender Faktor in diesem Bauteil, besonders in Bezug auf den Ionenverlust, ist die Pulslänge. So ist es unumgänglich für weitere Arbeiten, aussagekräftige Werte für τ zu ermitteln.

In diesem Abschnitt werden mehrere Herangehensweisen vorgestellt, um die Pulslänge τ zu bestimmen. Die mit allen hier verwendeten Methoden ermittelten Pulslängen liegen im Bereich von wenigen μs . Diese Werte sind also größer als jene, die zu Beginn dieser Arbeit und zu Baubeginn der Abbremsseinheit angenommen wurden ($0,4 - 1 \mu\text{s}$ [27]). Vergleichswerte aus vorherigen Arbeiten zur DresdenEBIT liegen nur für die EBIS vor, die zwar nach demselben Prinzip arbeitet, aber größere Abmessungen hat. Hierfür variieren Werte für τ von extrahierten Pulsen ebenfalls im Bereich von wenigen μs [118, 116].

Bei der ersten angewandten Methode wurde der gemittelte Ionenstrom im FC mit Hilfe eines Picoamperemeters gemessen. Die zeitliche Komponente zur Messung der Pulslängen wurde über eine Art „Chopper“ (Zerhacker) eingefügt. Bestandteile einzelner Ionenpulse wurden durch schnelles Schalten (Behlke-Schalter, Schaltzeit von wenigen ns) einer Deflektorspannung teilweise abgelenkt bzw. entfernt. Dabei wurde die Deflektorspannung mit Delay-Einheiten so geschaltet, dass jeweils nur ein Bruchteil jedes Pulses „herausgeschnitten“ wurde, was eine Verringerung des gemittelten Gesamtstroms am Messgerät zur Folge hatte. Entweder wurde nun der herausgeschnittene Teil jedes Pulses vergrößert, also die Zeitdauer der anliegenden Deflektorspannung erhöht, bis der gemessene Gesamtstrom komplett verschwunden war. So kann an der eingestellten Zeitdauer am Schalter bzw. an der Delay-Einheit die Pulslänge abgelesen werden. Oder die Pulse wurden anfangs komplett abgeblendet und dann Stück für Stück durch Verkleinerung der Schaltzeit der Deflektorspannung eingeblendet. Durch geeignete Wahl der Zeiten konnte eine deutliche Anstiegsflanke des Stromsignals am Picoamperemeter bis zu einer Sättigung (wenn nichts mehr von einem Ionenpuls abgeschnitten wurde) gemessen werden. Die mit dieser Methode ermittelten Pulslängen befanden sich im Bereich von $3-4 \mu\text{s}$ und waren ein erster Anhaltspunkt für die tatsächliche Pulslänge des Strahls. Bei dieser Methode können eventuell kapazitive Einflüsse des als „Chopper“ benutzten Deflektors die ermittelte Pulslänge künstlich vergrößern, so dass zur Kontrolle der Werte weitere Methoden angewandt wurden.

Da ein bereits vorhandener Strom-Spannungs-Wandler der Firma Femto für die erforderliche Verstärkung nur eine unzureichende Bandbreite von maximal 100 kHz lieferte,

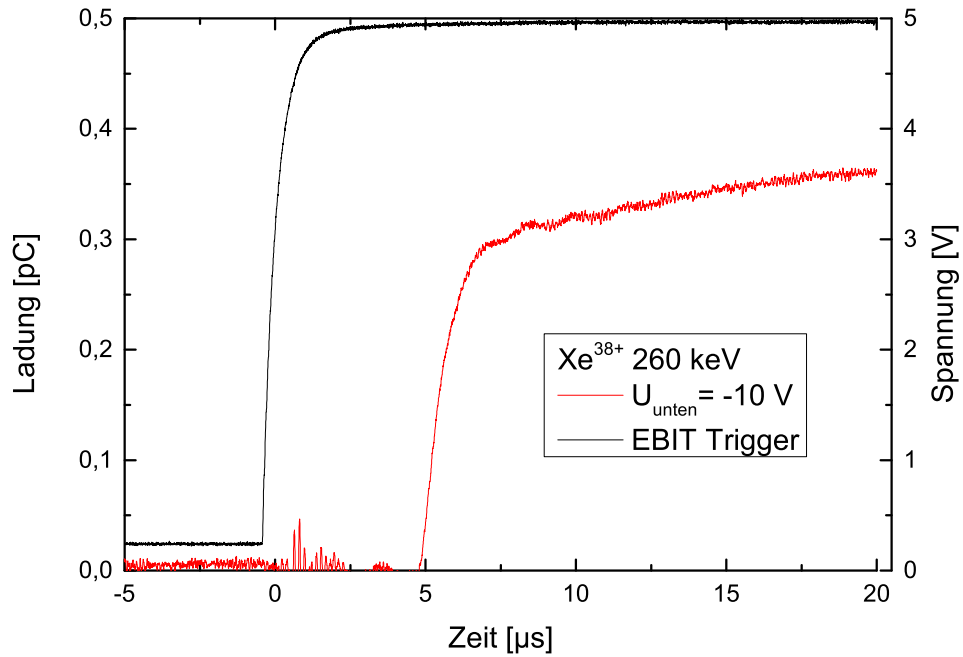


Abbildung 3.20.: Pulsaufnahme von $q = 38$, erfasst mit Hilfe eines Ladungsverstärkers in Verbindung mit einem Oszilloskop. Das Trigger-Signal der EBIT gibt den Zeitpunkt der Öffnung der Falle an, so dass nach ca $5 \mu\text{s}$ der Puls im FC gemessen werden kann. Die rechte Skala zeigt den Spannungsbereich des Oszilloskops. Der Verstärker wandelt 10 V in 1 pC um.

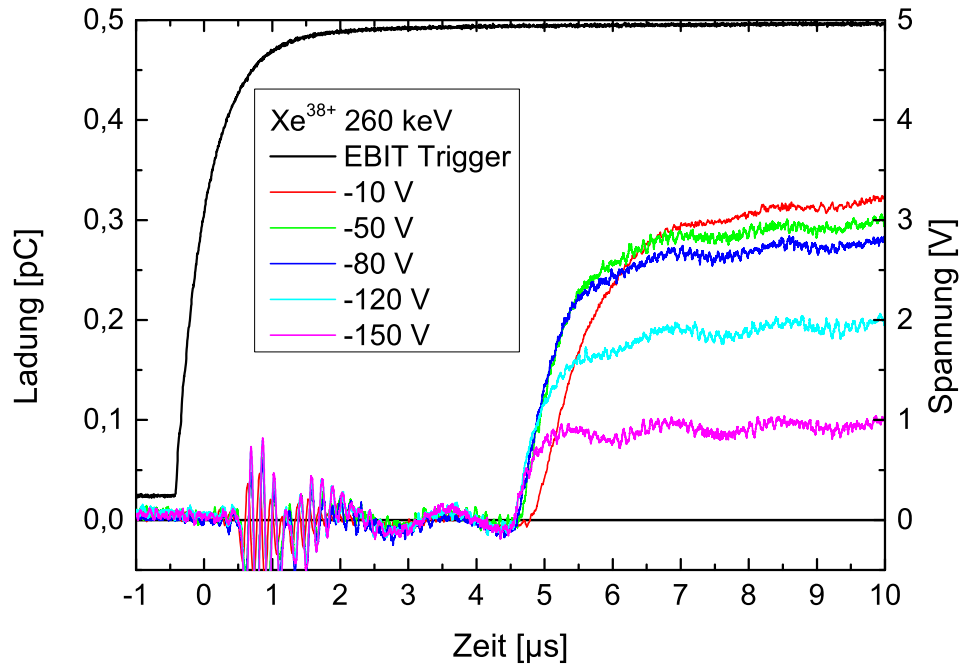


Abbildung 3.21.: Xe^{38+} -Pulse wurden für verschiedene Fallenöffnungspotentiale U_{unten} bezüglich der zeitlichen Länge gemessen. Das Trigger-Signal definiert den Zustand der EBIT-Falle, positive Spannung bedeutet eine geöffnete Falle.

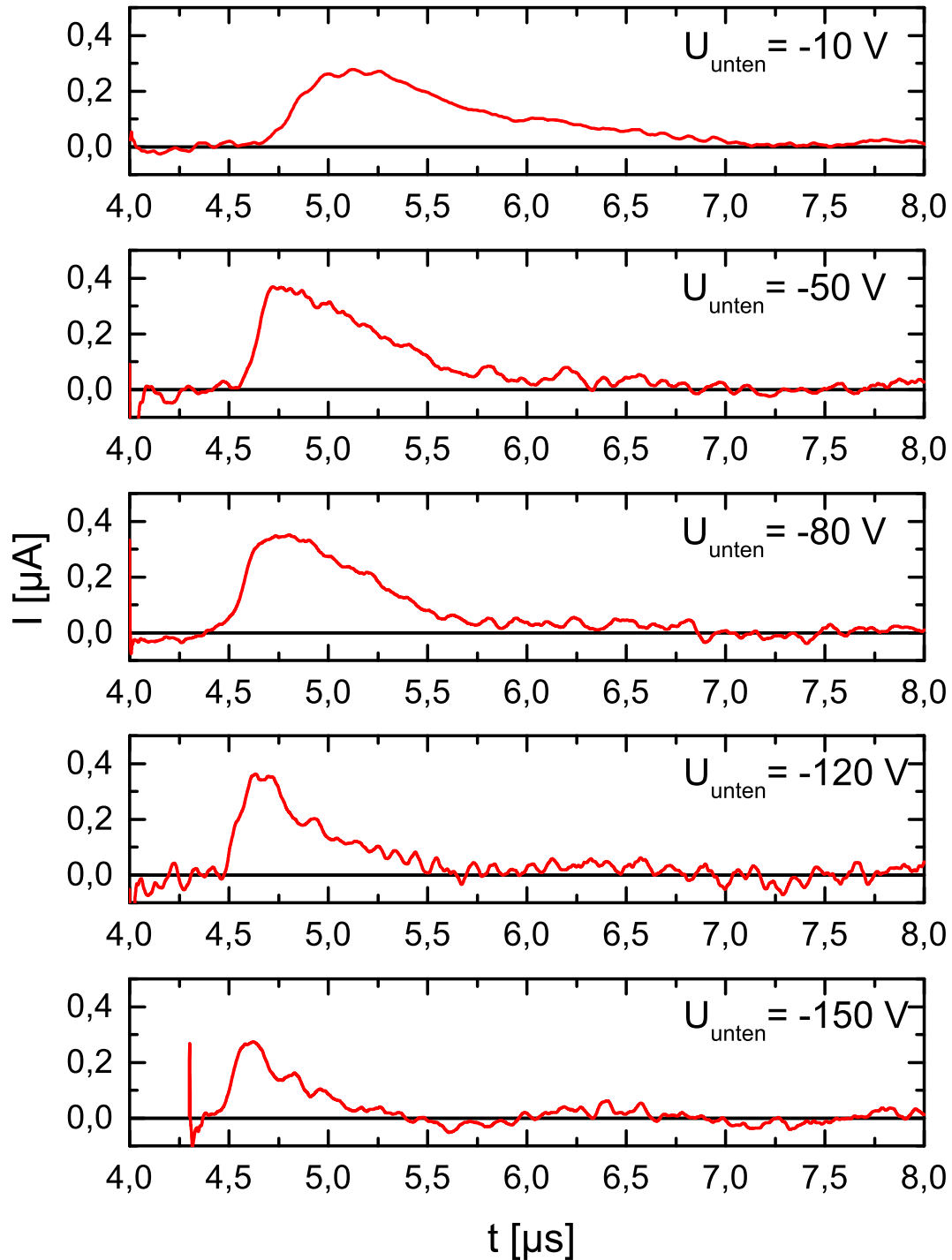


Abbildung 3.22.: Die Anstiegsflanken der in Abbildung 3.21 abgebildeten Ladungspulse wurden geglättet und differenziert, so dass tatsächliche Strompulse gemittelt werden konnten. Diese wurden für verschiedene Fallenpotentiale U_{untten} dargestellt. Es ist selbst ohne Hilfsmittel eine Verkleinerung der zeitlichen Pulslänge mit betragsmäßig steigendem U_{untten} zu erkennen, aber ebenso eine Abnahme des Gesamtstromes.

wurde ein Ladungsverstärker HQA-15M-10T derselben Firma angeschafft, der bei einer Verstärkung von 10 V/pC eine ausreichende Bandbreite im MHz-Bereich besitzt. Mit diesem wurden ladungsseparierte Pulse (nach der Magnetablenkung) mit Hilfe eines MHz-Oszilloskops aufgezeichnet (s. Abbildung 3.20), die wegen des schwachen Signals teilweise über mehrere Messungen gemittelt werden mussten. Der aufgenommene Ladungspuls (rot) zeigt Xe^{38+} -Ionen mit 260 keV kinetischer Energie bei Fallenpotentialen von $U_{\text{Falle}} = 100$ V und $U_{\text{unten}} = -10$ V. Es ist deutlich die Anstiegsflanke bei ca. $4,5 \mu\text{s}$ nach Fallenöffnung der EBIT (Zeitpunkt $t = 0$) zu erkennen, die dem eigentlichen Ionenpuls entspricht. Der weitere leichte Anstieg nach $10 \mu\text{s}$ entsteht wahrscheinlich durch restliche Ionen, die aus der noch geöffneten Falle austreten. Das Trigger-Signal (schwarz) der EBIT beschreibt den Zustand der Falle, wobei die positive Spannung eine geöffnete Falle bedeutet. Die rechte Skala zeigt den Spannungsbereich des Oszilloskops. Die Pulslänge liegt bei diesen Einstellungen ebenfalls im Bereich von wenigen μs .

Im Laufe der Arbeit fiel auf, dass ein gewisser Spielraum für die Pulslänge vorhanden ist, der über die Einstellung des Fallenöffnungspotentials U_{unten} kontrolliert werden kann. So wurden die in Abbildung 3.21 dargestellten Ladungspulse für verschiedene Werte von U_{unten} bei gleichen restlichen Einstellungen aufgenommen. Mit betragsmäßig größer werdendem U_{unten} scheint einerseits die Pulshöhe zu sinken (also die Gesamtzahl der Ladungen pro Ionenpuls). Aber andererseits verringert sich auch die Anstiegszeit des Ladungspulses, was eine Verkürzung des Ionenpulses bedeuten würde. Dies ist relativ anschaulich zu verstehen, wenn man bedenkt, dass die Ionen durch eine höhere Spannung an der ausgangseitigen Driftröhre stärker aus der Falle beschleunigt werden. Durch geeignete Mittelung der Signale und Differenzierung nach der Zeit lassen sich die in Abbildung 3.22 abgebildeten Ladungspulse als Strom-Zeit-Graphen ermitteln.

Der oben erwähnte Trend der Pulslängenänderung wird in Abbildung 3.22 bestätigt. Wenn U_{unten} relativ kleine ist (-10 V), resultieren relativ lange Pulse im Bereich von $2-3 \mu\text{s}$, dafür aber große Gesamtströme, welche durch die Fläche unter der Kurve bestimmt sind. Wenn U_{unten} dafür betragsmäßig größer wird (-150 V), reduziert sich die Pulslänge auf $< 1 \mu\text{s}$, was aber gleichzeitig eine erhebliche Verringerung des Gesamtstroms zur Folge hat. Dennoch wird hier deutlich, dass mit den Fallenparametern ein Instrument zur Verfügung steht, die Pulslänge in einem gewissen Rahmen nach den gewünschten Anforderungen zu beeinflussen. Es ist hier aber wiederum ein Kompromiss in Kauf zu nehmen zwischen großem Ionenstrom und gewünschter (möglichst kleiner) Pulslänge, welcher sich nach den jeweiligen experimentellen Anforderungen richtet. In den meisten bisherigen Experimenten wurden die Einstellungen für maximalen Strom gewählt, da bei den in Abschnitt 4.2 präsentierten Bestrahlungen keine Abbremsung benutzt wurde und somit die Pulslänge keine Rolle spielte. Für weitere Planungen oder Berechnungen kann von einer Pulslänge τ ausgegangen werden, die mit Hilfe von U_{unten} auf $2 \mu\text{s}$ eingestellt werden kann.

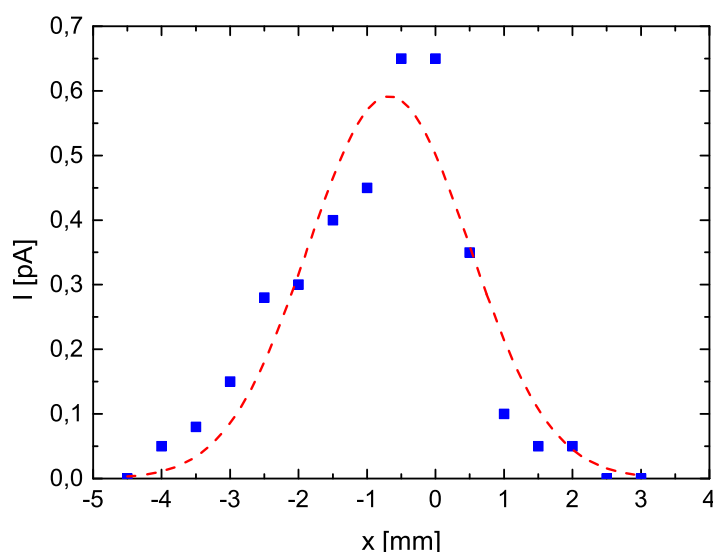


Abbildung 3.23.: Horizontale Ausdehnung (x) des Ionenstrahls mit Xe^{30+} und $E_{\text{kin}} = 260$ keV bei einer Linseneinstellung von $U_1 = -4$ kV, $U_2 = -1,5$ kV und $U_3 = -0,5$ kV, ermittelt mit einer Schlitzblende vor dem FC. Eine Gauss-Anpassung (rot) der teilweise streuenden Messwerte (blau) liefert eine horizontale Ausdehnung von ca. 7,5 mm.

3.6.3. Strahlabmessungen und Ionendichteverteilung

In diesem Abschnitt werden Messungen zur Bestimmung des Strahldurchmessers und der Ionendichte innerhalb des Strahls in der Bestrahlungskammer erläutert, die ohne kommerziell erwerbliche Detektoren durchgeführt wurden. Es werden relativ einfache Methoden und Instrumente zur Abschätzung des Durchmessers angewandt, die zugleich keine großen Kosten verursachen. Eine genaue Kenntnis der Strahleigenschaften ist für die meisten in dieser Arbeit durchgeführten Bestrahlungsexperimente nicht unbedingt relevant, aber speziell für fluenzabhängige Bestrahlungsreihen ist die Ionenverteilung innerhalb des Strahls von Bedeutung. Im Laufe dieses Abschnitts wird eine neuartige Methode zur Bestimmung der Ionendichteverteilung vorgestellt.

Eine einfache Methode zur Durchmesserbestimmung lässt sich mit der Transferstange und einem Probenträger, der mit einem 1 mm breiten vertikalen Schlitz modifiziert wurde, realisieren. Der Ionenstrahl wird im FC gemessen, welcher auf maximales Stromsignal positioniert wird. Nun kann mit der vertikalen Schlitzblende vor dem FC der Strahl bis auf einen 1 mm breiten Streifen verdeckt werden. Durch Verschiebung des Schlitzes auf der horizontalen x -Achse (die Transferstange ist nur 1-dimensional beweglich) kann jetzt die horizontale Ausdehnung des Strahls, also die Strahlbreite, abgetastet werden. Dabei wird der FC bei jeder Verschiebung ebenfalls um den entsprechenden Wert verschoben, damit die aktive Messfläche hinter dem Schlitz gleich bleibt. [Abbildung 3.23](#) zeigt Messdaten für Xe^{30+} bei einer Linseneinstellung von $U_1 = -4$ kV, $U_2 = -1,5$ kV und $U_3 = -0,5$ kV. Die x -Achse gibt die Verschiebung der Schlitz-Position in mm von der zentralen Position bei $x = 0$ an. Die Messpunkte streuen leicht, lassen sich aber durch eine Gauss-Funktion annähern. Das Profil hat hier eine Breite von ca. 7,5 mm, womit sich

nach Abzug der Breite der Schlitz-“Sonde“ von 1 mm eine tatsächliche Strahlbreite von 6,5 mm ermitteln lässt. Diese Methode ist offensichtlich mit Ungenauigkeiten behaftet, aber liefert eine Tendenz, dass der Strahl bei dieser Linseneinstellung breiter ist als die Lochblende (4 mm) vor dem FC. Falls man nun eine homogene Teilchendichte innerhalb des Strahls annähme und einen vertikal genauso ausgedehnten Strahl, würde ein im FC gemessener Strom jeweils die tatsächliche Stromdichte des Strahls widerspiegeln. Somit liesse sich mit Kenntnis dieser Stromdichte eine Bestrahlungsdauer berechnen, nach welcher sich auf einer Probe eine gewünschte Fluenz eingestellt hat.

Um die Fluenz auf einer bestrahlten Probe genau einzustellen, ist die Kenntnis über die Stromdichte innerhalb des Strahls von Bedeutung. Üblicherweise ist diese nicht homogen verteilt, so dass sich eine nicht abzuschätzende Unsicherheit ergibt. In den meisten Fällen stellt die Bestimmung der Stromdichte eine schwierige Aufgabe dar. Im Anschluss an die folgenden Durchmesseranalysen wird eine Methode vorgestellt, welche einen intuitiven Zugang zur Teilchendichte innerhalb des Strahls liefert.

Rastermessung des Strahlprofils

Als weitere Methode steht die eigens im Programm implementierte und durch die Schrittmotoren ermöglichte Rastermessung mit Hilfe des FC zur Verfügung. Ist die Position des FC ungefähr auf die Position des Ionenstrahls eingestellt, rastert im Folgenden das Programm die x - y -Fläche der Strahlebene mit einstellbarer Schrittweite ab und ermittelt für jede Position den Strahlstrom. Die Messwerte werden sofort grafisch dargestellt, wobei der Strahlstrom als Farbskala für die jeweiligen x - y Werte angezeigt wird. Die Schritte der Motoren lassen sich in Längen umrechnen, dabei entsprechen 1000 Schritte jeweils 2,5 mm. In Abbildung 3.24 ist eine solche Rastermessung für den Ladungszustand $q = 30$ mit $E_{\text{kin}} = 260$ keV zu sehen. Die einzelnen Messwerte innerhalb des Strahls heben sich deutlich vom restlichen Untergrund ab. Es ist zu beachten, dass es sich bei dieser Art der Messung nicht direkt um ein echtes Strahlprofil handelt, sondern dass diese Daten aus einer Faltung von dem tatsächlichen Strahlprofil mit der Messsonde (hier dem Loch der FC-Blende) entstehen, also ein Pseudo-Profil bilden. Somit hat der Strahl nicht (wie hier vielleicht zu vermuten) eine Ausdehnung von ≈ 8 mm in horizontaler und ≈ 5 mm in vertikaler Richtung. Die gestrichelten Linien skizzieren die Ausdehnung des Pseudo-profils auf den Achsen des Schwerpunkts dieses Pseudo-Profiles an. Subtrahiert man nun von diesen Werten die räumliche Ausdehnung der Messsonde, also 4 mm, erhält man die maximale horizontale und die maximale vertikale Ausdehnung des Ionenstrahls. Der Strahl hat also in diesem Fall eine Breite von $\approx 4,2$ mm und eine Höhe von $\approx 1,3$ mm. Der Ionenstrahl hat also keine runde Form, sondern eher eine elliptische. Das mag daran liegen, dass sich die Position des FC auf der Strahlachse nicht im Fokuspunkt des Magneten befindet. Der Magnet fokussiert den Strahl in der horizontalen Ebene. Dieser Fokuspunkt könnte sich hinter der Probenkammer mit dem FC befinden, so dass die horizontale Ausdehnung in der Position des FC noch zu groß ist und weiter in Strahlrichtung kleiner wird. Die vertikale Ausdehnung des Strahls bleibt vom Magneten unberührt, so dass hier durch die einseitige Fokussierung durch den Magneten die elliptische Form erklärt werden kann.

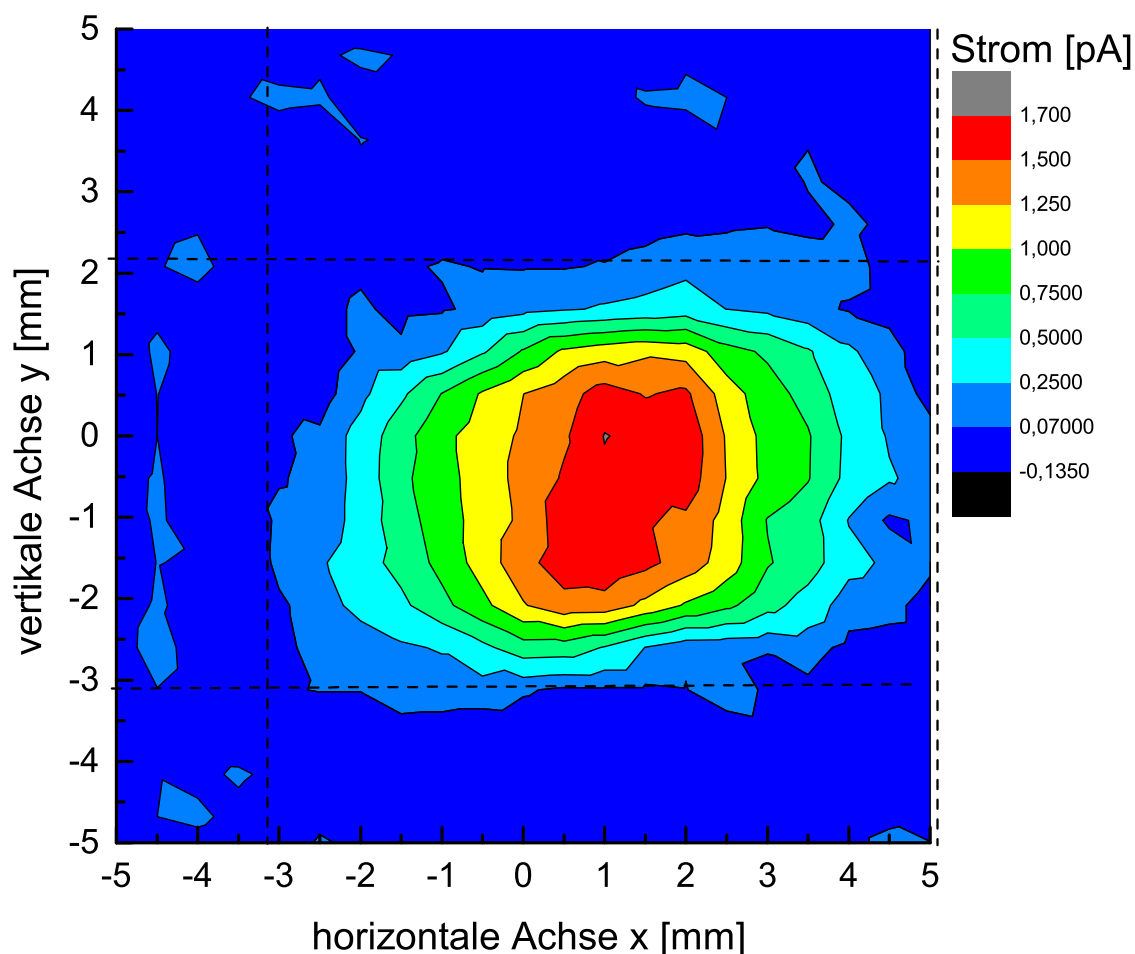


Abbildung 3.24.: Rastermessung eines Ionenstrahls mit $q = 30$ und $E_{\text{kin}} = 260$ keV bei einer Linseneinstellung von $U_1 = -3$ kV, $U_2 = -1,5$ kV und $U_3 = -0,5$ kV. Der gemessene Ionenstrom wird in der x - y -Ebene abgerastert und als Farbskala dargestellt.

Diese Daten wurden manuell überprüft, indem der Schwerpunkt des Strahls mit dem FC ermittelt wurde und dann jeweils auf der horizontalen und vertikalen Achse so lange verschoben wurde bis der Strom verschwand. Durch dieses manuelle Verfahren konnte ebenfalls eine horizontale Ausdehnung von $\approx 4,2$ mm und eine vertikale Ausdehnung von $\approx 1,3$ mm ermittelt werden.

Beim Test mit unterschiedlichen Linseneinstellungen stellte sich heraus, dass bei allen funktionierenden Kombinationen der Spannungen U_1 , U_2 und U_3 , die den Strahl fokussieren, nur geringe Abweichungen in den Strahlabmessungen auftreten. Diese liegen im Bereich von wenigen 0,1 mm.

Ein großer Vorteil der Rastermessung liegt in der Möglichkeit, die Position des Strahlzentrums zu ermitteln, so dass eine zu bestrahlende Probe in dieses Strahlzentrum geschoben werden kann. In diesem Beispiel befindet sich das Zentrum bei $x \approx 1,3$ mm und $y \approx -0,6$ mm.

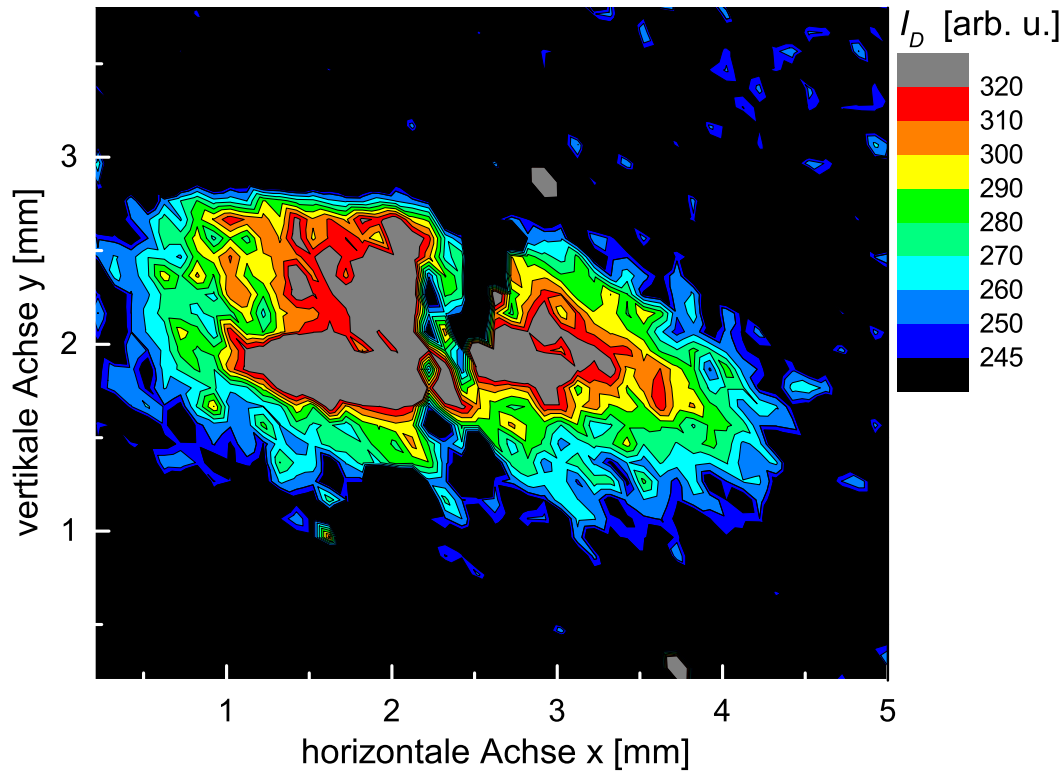


Abbildung 3.25.: *Raman mapping* einer mit $q = 30$ und $E_{\text{kin}} = 260$ keV bestrahlten HOPG-Probe bei einer Linseneinstellung von $U_1 = -3$ kV, $U_2 = -1,5$ kV und $U_3 = -0,5$ kV. Dargestellt ist die Intensität des D Peaks, I_D , abhängig von der räumlichen Position auf der Probe. Die Ausbildung des D Peaks als Folge der Ioneneinschläge innerhalb des Strahls ist deutlich zu erkennen. Es ergibt sich eine maximale horizontale Ausdehnung von ≈ 4 mm und eine maximale vertikale Ausdehnung von $\approx 1,8$ mm.

Strahlanalyse mittels HOPG und Ramanmikroskopie

Abschließend soll hier eine neue Methode zur Teilchendichte-Analyse vorgestellt werden. Dazu werden Resultate benutzt, die in späteren Abschnitten der Arbeit noch genauer diskutiert werden. Hier wird im Folgenden lediglich ausgenutzt, dass einzelne HCI Defekte in HOPG und Graphen erzeugen (s. Abschnitt 5.2.1) und dass deren Dichte mittels Ramanspektroskopie (s. Abschnitte 4.3.2 und 5.2.3) detektiert werden kann.

Für die Strahlanalyse wird die Ramanmikroskopie benutzt, dessen Funktionsweise in Abschnitt 4.3.2 näher erläutert wird. In Verbindung mit einer mit hochgeladenen Ionen bestrahlten Probe aus graphitischem Material lässt sich der so genannte Defekt-Peak (D Peak) im Raman-Spektrum nachweisen. Bei entsprechender Bestrahlung bildet sich z.B. in HOPG [123, 124, 125] oder Graphen (s. Abschnitt 5.2) ein D Peak aus, der auf den Einfall von einzelnen HCI zurückzuführen ist. Mithilfe des *mapping mode* des Ramanmikroskops lässt sich die gesamte Probe punktweise abtasten (hier mit $200 \mu\text{m}$ -Schritten), wobei an jeder Position ein Einzelspektrum aufgenommen wird. Aus diesen werden die D Peaks für jede Messposition mittels Lorentzfunktionen angepasst und hinsichtlich der

Intensität I_D analysiert. Eine Darstellung von I_D auf einer mit Xe^{30+} bestrahlten HOPG-Probe ist in Abbildung 3.25 für jede Position des *mappings* abgebildet, wobei die Fluenz der Bestrahlung bei ungefähr $4000 \text{ Ionen}/\mu\text{m}^2$ ($4 \cdot 10^{11} \text{ Ionen}/\text{cm}^2$) lag. Die Ausbildung des D Peaks als direkte Folge der Ioneneinschläge ist deutlich zu erkennen und räumlich begrenzt, so dass direkt die Strahlabmessungen abgelesen werden können. Es ergeben sich Werte einer maximalen Ausdehnung von 4 mm in horizontaler Richtung und ca. 1,8 mm in vertikaler Richtung, welche relativ gut mit den bereits zuvor ermittelten Werten aus der Rastermessung übereinstimmen.

Der Strahl besitzt, wie zuvor schon vermutet, eine elliptische Strahlfläche. Die schwarzen Bereiche innerhalb des Strahls, die sehr geringe Intensitäten des D Peaks aufweisen, sind Fehler in der HOPG-Oberfläche, die an diesen Stellen auf einer Diagonalen aufgerissen ist (optisch zu erkennen). Dadurch sind an diesen Positionen die einzelnen Spektren unbrauchbar bzw. von geringer Intensität und verrauscht. Desweiteren ist zu beachten, dass I_D über die Strahlfläche inhomogen verteilt ist, was demzufolge auch für die Teilchendichte innerhalb des Ionenstrahls zu folgern ist. Aufgrund dieser Inhomogenität ergibt sich eine besondere Schwierigkeit, die Fluenz für einen bestimmten Punkt einer bestrahlten Probe exakt zu bestimmen.

Strahlanalyse mittels Graphen und Ramanmikroskopie

Da sich ein D Peak in HOPG erst nach einer Fluenz von ca. $3 - 4 \cdot 10^{11} \text{ Ionen}/\text{cm}^2$ signifikant ausbildet, wurde ein weiteres Experiment bezüglich der Strahleigenschaften auf Graphen durchgeführt. In diesem bildet sich schon nach deutlich geringerer Fluenz im Bereich von $1 \cdot 10^9 \text{ Ionen}/\text{cm}^2$ ein D Peak im Ramansignal aus (siehe Abschnitt 5.2). Da für diese Messungen großflächiges Graphen erforderlich war, wurde industriell hergestelltes CVD-Graphen auf SiO_2 ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) von der Firma *Graphenea* (Spanien) benutzt. Eine Probe wurde mit $q = 30$ und $E_{\text{kin}} = 260 \text{ keV}$ bei einer Linseneinstellung von $U_1 = -3 \text{ kV}$, $U_2 = -1,5 \text{ kV}$ und $U_3 = -0,5 \text{ kV}$ für eine fest eingestellte Fluenz von $10^{11} \text{ Ionen}/\text{cm}^2$ bestrahlt und anschließend über *Raman mapping* in 0,2 mm Schritten analysiert. Die einzelnen Punktspektren des *mapping* wurden hinsichtlich der Intensitäten des D Peak und des G Peak analysiert und mit Lorentzfunktionen angepasst. Üblicherweise wird die Intensität des D Peaks, I_D , im Verhältnis zu I_G dargestellt. In Abbildung 3.26a ist das Verhältnis dieser analysierten Intensitäten, I_D/I_G , als *Raman mapping* abgebildet. Eine Referenzmessung vor der Bestrahlung mittels *Raman mapping* zeigte hochwertiges Graphen ohne ausgeprägten D -Peak, so dass die hier ermittelte Entstehung des D Peaks eindeutig auf den Einschlag von HCI zurückgeführt wird. Die elliptische Form und die inhomogene Verteilung von I_D/I_G spiegeln die Teilchendichte des Ionenstrahls wider. Diese nimmt, wie bereits an HOPG angedeutet war, in Richtung eines konzentrierten Punktes ($x \approx 5,5 \text{ mm}$, $y \approx 6,5 \text{ mm}$) zu und ist auf der horizontalen Achse nach rechts mit geringer Teilchendichte verbreitert. Diese Aufweitung in horizontaler Richtung ist vermutlich durch die Fokussierung bedingt. Dennoch ist es verwunderlich, dass das Intensitätszentrum des Profils nicht mittig auf den Achsen liegt. Diese Verschiebung kann möglicherweise auf eine leichte Unschärfe in der kinetischen Energie zurückgeführt werden

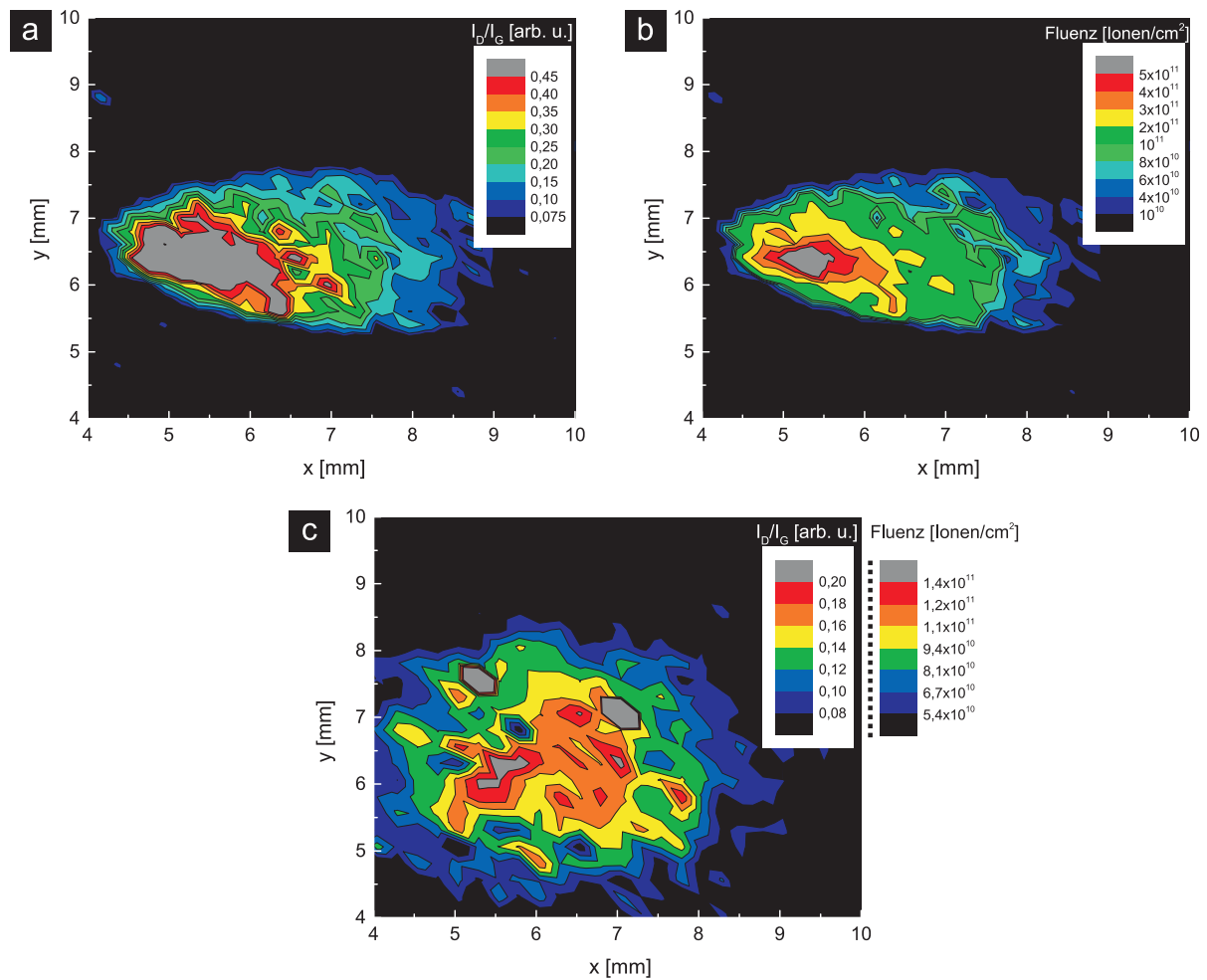


Abbildung 3.26.: Raman mappings von CVD-Graphen-Proben nach Bestrahlung mit $q = 30$ und $E_{\text{kin}} = 260$ keV bei einer Linseneinstellung von $U_1 = -3$ kV, $U_2 = -1,5$ kV und $U_3 = -0,5$ kV. (a) Auftragung der I_D/I_G -Daten des mappings. (b) Darstellung der Fluenz in Ionen/ cm^2 (für Daten aus a) aus der Skalierung der Daten mit der Gesamtionenzahl. (c) Raman mapping einer weiteren Probe nach identischer Bestrahlung und gleichzeitiger Rasterung der Probe.

und wird zur Zeit näher untersucht. Der Unterschied zwischen Minimum und Maximum der Verteilung weist einen Faktor > 10 auf, also mehr als eine Größenordnung.

Für die folgenden Versuche, die Teilchenzahl innerhalb der Strahlfläche zu ermitteln, werden mehrere Annahmen gemacht. Es handelt sich um eine erste Abschätzung, welche in Zukunft mit weiteren Messungen und Rechnungen verbessert werden muss.

Durch eine Skalierung der einzelnen Messwerte des mappings lassen sich die I_D/I_G -Werte auf eine Ionenzahl N_i umrechnen. Dazu wird angenommen, dass I_D/I_G linear mit der Teilchendichte bzw. Defektdichte n_D zunimmt. Diese Annahme ist für die hier verwendete Fluenz entsprechend der Daten in Abschnitt 5.2.3 und im Vergleich zu weiteren Arbeiten gerechtfertigt [126, 127, 128]. Die Summe der Ionen pro Messpunkt N_i kann als die Gesamtzahl N der Ionen betrachtet werden ($N = \sum N_i$, i entspricht (x, y)). Die Verhältnisse $(I_D/I_G)_i$ pro Messpunkt (i) innerhalb des Strahlprofils werden ebenfalls aufsummiert. Die

Gesamtzahl der Ionen wird jetzt anteilig auf die Messpunkte im gleichen Verhältnis wie die Einzelwerte von $(I_D/I_G)_i$ zu deren Summe verteilt:

$$\frac{N_i}{\sum N_i} = \frac{(I_D/I_G)_i}{\sum (I_D/I_G)_i} \quad (3.4)$$

$\sum (I_D/I_G)_i$ kann innerhalb des Strahlprofils über Integration ermittelt werden. Die Gesamtzahl der Ionen N wird aus dem im FC gemessenen Ionenstrom durch Multiplikation mit der Bestrahlungszeit Δt und Division der Ladung $Q = q \cdot e$ berechnet. Hier wird für die vorliegende Messung ein Fehler in Kauf genommen, da der Strahl offensichtlich leicht größer ist als der FC, so dass mit dem FC nicht das Stromsignal des kompletten Strahls erfasst werden kann.

Wird auf diese Art die Teilchenzahl pro Messpunkt (N_i) berechnet, resultiert die Fluenz aus einer Skalierung dieser Werte auf die Fläche des „Pixels“ einer *mapping*-Messung. Ein Pixel wird durch die Schrittweite bestimmt und beträgt in diesem Fall $0,2 \cdot 0,2 \text{ mm}^2$. Hierbei gilt die Annahme, dass sich die Fluenz innerhalb des Pixels nicht signifikant ändert. Eine größere Genauigkeit würde durch ein *mapping* mit kleineren Schrittweiten gewonnen werden, welches aber aufgrund der immensen Dauer einer solchen Messung hier (noch) nicht durchgeführt wurde.

Die Fluenz wird so in Ionen/cm² ermittelt und ist in Abbildung 3.26b für die Daten von (a) dargestellt. Zwischen Minimum und Maximum der Fluenzverteilung liegt entsprechend der Daten aus (a) mehr als ein Faktor 10, so dass mitunter bei schlechter Positionierung der zu bestrahlenden Probe ein deutlicher Fehler zur angenommenen Fluenz auftreten kann. Dieser wird aber mit Hilfe der durch die Rastermessung (Abbildung 3.24) unterstützten Positionierung gering gehalten, da diese Methode genau die Position liefert, die das Zentrum der Strahlellipse beschreibt. Dieses liegt in Abbildung 3.26b bei $x = 7 \text{ mm}$ und $y = 6,5 \text{ mm}$. Das ist zufälligerweise genau in dem Bereich, in dem sich eine Fluenz von ca. $1 \cdot 10^{11}$ Ionen/cm² ausgebildet hat (siehe Skala in b). Dennoch hätte sich das konzentrierte Maximum des inhomogenen Strahls auch zufälligerweise im Zentrum des Profils befinden können und somit erhebliche Abweichungen von der eingestellten Fluenz erzeugen können.

Die mittlere Fluenz in (b) liegt größenordnungsmäßig im Bereich $10^{11} - 10^{12}$ Ionen/cm² und ist teilweise deutlich größer als die für die Bestrahlung eingestellte Fluenz von $1 \cdot 10^{11}$ Ionen/cm². Diese Abweichung ist aus zwei Gründen nachvollziehbar. Die für die Bestrahlung eingestellte Fluenz ist als mittlere Fluenz angenommen, so dass es innerhalb des inhomogenen Strahlprofils große Abweichungen davon geben kann. Desweiteren wurde die Bestrahlungszeit Δt (für $1 \cdot 10^{11}$ Ionen/cm²) für einen angenommenen Strahldurchmesser von 4 mm (Durchmesser des FC) ermittelt. Durch die Normierung auf diese falsche, zu große Strahlfläche ergeben sich zu große Werte für die Bestrahlungsdauer, so z.B. $\Delta t = 33,5 \text{ h}$ für Abbildung 3.26a. Durch diesen Fehler, der linear mit dem Verhältnis der beiden Flächen (echte Strahlfläche/FC-Fläche) skaliert, entsteht eine um den Faktor $\approx 1,6$ größere (mittlere) Fluenz als angenommen.

Rasterbestrahlung und Strahlanalyse

Um die sich an einigen Stellen konzentrierte Teilchendichte besser zu verteilen bzw. die Inhomogenität des Strahls auszugleichen (und somit den möglichen Fehler gering zu halten), wurde ein Rasterverfahren der Probe während der Bestrahlung im Steuerprogramm der Anlage implementiert und erprobt. Dadurch wird zum einen die tatsächlich bestrahlte Probenoberfläche vergrößert, zum anderen wird die Teilchendichte homogener verteilt. Die Probe wird während der gesamten Bestrahlung gleichmäßig mit einer Linienrasterung (Zeile für Zeile) auf einer Kreisfläche mit dem Durchmesser des Faraday-Cups (4 mm) verfahren. In horizontaler und vertikaler Richtung werden jeweils 0,05 mm-Schritte durchgeführt, wobei jeweils ein Schritt pro Sekunde verfahren wird. Am Ende einer Zeile wird ein Schritt in vertikaler Richtung durchgeführt und die nächste Zeile durchgeführt, jeweils beginnend von derselben Seite. Aufgrund der Kreisflächenrasterung sind einzelne Zeilen nicht gleich lang, so dass sich in horizontaler Richtung und vertikaler Richtung keine konstanten Schrittfrequenzen ergeben.

Abbildung 3.26c zeigt das I_D/I_G -Verhältnis einer solchen Rasterbestrahlung, wobei ansonsten identische Parameter für dieselbe Fluenz ($1 \cdot 10^{11}$ Ionen/cm²) wie in (a) benutzt wurden. Die vom Ionenstrahl bombardierte Fläche der Probe ist nicht mehr elliptisch, sondern nahezu kreisförmig mit einem Durchmesser von 4 mm. Insgesamt betrachtet sind die Verhältnisse nach der Rasterbestrahlung deutlich geringer als die der statischen Bestrahlung (a). Dieser Aspekt ist nicht verwunderlich, da die Bestrahlungszeiten identisch waren, die effektive Strahlfläche aber verändert wurde. Wie bereits erwähnt wurde, entsteht durch den Fehler in der angenommenen Strahlfläche zur realen Strahlfläche eine Erhöhung der mittleren Fluenz in (b). Die Vergrößerung der effektiven Strahlfläche scheint diesen Fehler auszugleichen. Durch die Rasterbestrahlung scheint sich die resultierte Fluenz auf der Probe zudem gleichmäßiger verteilt zu haben, wobei auch hier Abweichungen von Position zu Position auf der Probe vorhanden sind (insbesondere von innen nach außen gesehen). Diese Abweichungen sind aber deutlich geringer als zuvor, da sich das Maximum und das Minimum der Verteilung nur noch um einen Faktor 2 unterscheiden (vgl. Faktor > 10 in b).

Der Mittelwert von I_D/I_G der Rasterbestrahlung (c) liegt bei $\approx 0,15$. Gemäß der für (a) nach (b) ermittelten Umrechnungsfaktoren wurden auch in (c) die Werte für I_D/I_G in Fluenzen umgerechnet. Die entsprechenden Werte für die Farbcodierung sind in Ionen/cm² dargestellt. Hier fällt auf, dass sich im Zentrum des Profils ein mittlerer Wert von $\approx 1 \cdot 10^{11}$ Ionen/cm² eingestellt hat. Dieser Wert stimmt nun relativ gut mit dem für die Bestrahlung eingestellten Wert überein.

Abschließend ist anzumerken, dass die hier präsentierte Technik der Strahlprofilanalyse hilfreiche Ergebnisse zur Bestimmung der Teilchendichte liefert, dessen Kenntnis für viele Bestrahlungsexperimente zwingend notwendig ist. Strahlabmessungen können direkt aus dem *mapping* abgelesen werden. Eine weitere Optimierung ist aber notwendig, speziell hinsichtlich der Umrechnungen und geleisteter Annahmen.

Die Methode der Rasterbestrahlung beschreibt einen praktikablen Weg zur Erzeugung

einer homogenen Fluenz auf der Probe und minimiert Fehler in der Identifizierung von Effekten durch einzelne Ioneneinschläge. Dennoch muss diese hinsichtlich des Rastermusters und der zeitlichen Abläufe weiter optimiert werden, um den Fluenz-Gradienten vom Zentrum zur Peripherie des Profils zu minimieren.

Weiteres Potential dieser unkonventionellen Strahlprofilmessungen mittels Graphen und Ramanmikroskopie liegt in der Möglichkeit, durch geschicktes Verschieben der Probe innerhalb des Profils (siehe b) die Bestrahlungsdauern drastisch zu minimieren, sofern eine exakte Fluenz nicht unbedingt notwendig ist. Hierzu ist für eine Minimierung der Dauer um einen Faktor 10 lediglich eine Verschiebung der Probe um 2 mm von der zentralen Position des Strahls nötig.

3.7. Abbremsung der Ionen

Um die in Kapitel 3.6.1 erwähnten Arbeitsbereiche hinsichtlich q und E_{kin} der Anlage zu vergrößern, ist es vorgesehen, die Ionen nach der Ladungstrennung abzubremesen. So können unabhängig von der kinetischen Energie die EBIT-Parameter für einen Ladungszustand optimal gewählt werden, woraufhin anschließend durch ein geeignetes System abgebremst wird. Einerseits wird dadurch die Limitierung der EBIT (auf gewisse q -Bereiche) kompensiert. Andererseits bietet eine Abbremsseinheit viele Möglichkeiten, die Wechselwirkung sehr langsamer (bis zu $E_{\text{kin}} \approx 150$ eV) HCI mit Oberflächen intensiver zu untersuchen.

Die in dieser Anlage geplante Abbremsseinheit wurde schon mehrfach erwähnt und beschrieben [27, 112], aber bisher nie getestet. Zu Beginn dieser Arbeit war dieses aufgrund fehlender Strahlführung nicht möglich und später wurde die Abbremsseinheit vorläufig demontiert, da sich herausstellte, dass falsche zeitliche Pulslängen angenommen wurden. In diesem Abschnitt soll das Funktionsprinzip nur kurz erläutert werden. Anschließend werden die Auswirkungen der in dieser Arbeit gemessenen Pulslängen (s. Abschnitt 3.6.2) auf die Funktionalität und den Aufbau der Abbremsseinheit gezeigt.

Ionenstrahlen entstehen notwendigerweise auf einem bestimmten Potential, wie hier in der EBIT auf U_{ion} , welches gleichzeitig die nötige Elektronenenergie $E_e = e(U_{\text{ion}} + |U_C|)$ zur Stoßionisation einstellt. Um die auf U_{ion} entstandenen Ionen abzubremesen, gibt es zwei gängige Möglichkeiten, die einerseits eine auf elektrischem Potential befindliche Probenkammer (inklusive Probe) [129, 130] benötigen oder eine auf Potential liegende *beamline* (exklusive Probe) [131, 116, 119]. Bei der ersten Variante wird die Probe auf ein gegenüber der restlichen Anlage positives Potential (in der Größenordnung von U_{ion}) gelegt, so dass die in der geerdeten Quelle auf U_{ion} entstehenden Ionen Richtung Probe abgebremst werden. Als weitere Möglichkeit kann das Potential der gesamten *beamline* inklusive Quelle abgesenkt werden, so dass die Ionen aus dem negativen Potential der *beamline* kommend von der auf Erdpotential befindlichen Probe abgebremst werden. Beide Varianten verlangen eine gleichzeitige Abbremsung und Fokussierung, da Ionenstrahlen beim Bremsvorgang stark defokussiert werden. So ist in der Regel jeweils eine mehrstufige Ionenlinse direkt vor der Probe montiert, die schrittweise die Potentiale in Richtung

Probenpotential angleicht und dabei bestimmte Potentialverhältnisse beachtet, die eine gleichzeitige Fokussierung bewirken. Beide Varianten haben sowohl sicherheitstechnische als auch messtechnische Nachteile. Hier sei nur das Risiko einer auf -10 kV liegenden Apparatur erwähnt und als Gegensatz eine Probenkammer auf 10 kV, die Strommessung, Manipulation der Probe und weitere Analysemessungen erheblich erschwert.

Für die Duisburger *beamline* wurde eine Abbremsung realisiert, die weder ein Hochlegen der *beamline* noch der Probe erfordert. Die Vorteile einer mehrstufigen Linse (vgl. [116]) wurden kombiniert mit einem Potentialaufzug (Spannungsfahrsstuhl), der direkt vor dem Eingang der Linse eingebaut wurde. Im Prinzip handelt es sich um ein elektrisch isoliertes Edelstahlrohr, welches mit speziellen Schaltsystemen innerhalb von Nanosekunden auf ein gewünschtes Potential gebracht werden kann. Bei diesem System des Ionenfahrschuhls soll also nicht die gesamte *beamline* auf ein hohes negatives Potential gelegt werden, sondern nur ein Rohr innerhalb der *beamline* und zwar genau dann, wenn sich ein Ionenpuls komplett innerhalb des Rohres befindet. So wird ein Ionenpuls schlagartig auf negatives Potential gebracht und im Anschluss über mehrere Stufen (in der Linse) schrittweise Richtung Erdpotential der Probe mit gleichzeitiger Fokussierung abgebremst. Ein ähnliches (etwas einfacheres) System wird zur Beschleunigung und gleichzeitigen Pulserzeugung von einfach geladenen Ionen in einer anderen Anlage verwendet [132]. Hier ist direkt im Anschluss an das Fahrschuhrohr eine Einzellinse angebracht, die nach der Beschleunigung für die nötige Fokussierung sorgt.

Die in der Duisburger *beamline* benutzte Abbremsmethode erfordert ein ausreichend schnelles Schaltverhalten des Rohres von Spannungen im Bereich mehrerer kV, welches mittlerweile getestet wurde und im Bereich von wenigen 10 ns liegt. Außerdem sind ein gutes timing und passend gewählte Abmessungen der Bauteile notwendig, besonders bezüglich des Fahrschuhrohres. Wie sich herausstellte, wurde die Länge des zu Beginn verwendeten Fahrschuhrohres mit 53 cm als zu kurz berechnet. Diese Länge wurde unter der Annahme berechnet, dass die Pulslänge des Strahles im Bereich $\tau \approx 1 \mu\text{s}$ liege. Dennoch wäre mit dieser Rohrlänge für z.B. $q = 40$ eine Abbremsung des kompletten Strahls nur möglich gewesen, falls der Puls mit $U_{\text{ion}} = 5 \text{ kV}$ erzeugt worden wäre. Dieses Potential ist weit entfernt von dem optimalen Wert für die Erzeugung von $q = 40$, welcher bei 8 - 10 kV liegt. Nach den hier durchgeführten Messungen ergab sich eine Pulslänge, welche sich mittels Fallenpotential auf ca. $2 \mu\text{s}$ einstellen lässt (siehe Abschnitt 3.6.2). Wenn berücksichtigt wird, dass möglichst hochgeladene Ionen bei optimalen EBIT-Parametern erzeugt werden sollen, muss die Rohrlänge für $q = 40$ bei $U_{\text{ion}} = 10 \text{ kV}$ mit $\tau = 2 \mu\text{s}$ berechnet werden. Somit wurde ein neues, 150 cm langes, Fahrschuhrohr angepasst und installiert. Dieses ist nun auf die maximalen Anforderungen bei minimalem Ionenverlust ausgelegt, so dass selbst Pulse der höchstgeladenen Ionen mit hoher E_{kin} komplett innerhalb des Rohres geschaltet werden können.

Das neu gefertigte Rohr und die direkt dahinter befindliche Abbremslinse sind bereits eingebaut und elektrisch kontaktiert. In Abbildung 3.1 sind diese Bauteile nicht integriert, befinden sich aber nur durch einen Vakuumschieber getrennt direkt hinter der Bestrahlungskammer (siehe Übersichtsfoto im Anhang A.1). Testmessungen zur Abbremsung konnten bis zum Zeitpunkt dieser Arbeit aufgrund eines defekten Schalters

(für das Fahrstuhlrohr) noch nicht durchgeführt werden.

3.8. Zusammenfassung der Ionenstrahlanlage

In diesem Kapitel zum experimentellen Aufbau der Duisburger Ionenstrahlanlage konnten neben experimentellen Belegen zur Funktionstüchtigkeit der Anlage auch wichtige Erkenntnisse aus der Strahldiagnostik ausgearbeitet werden.

Mittels eigens gefertigter Detektoren für den Ionenstrahl wurde das Extraktionsverhalten der Ionenquelle (DresdenEBIT-A) systematisch untersucht und vollständig charakterisiert. Auf Grundlage dieser Daten wurde eine speziell auf diese Ionenquelle und Ionenstrahlanlage angepasste Linse entwickelt und in Kombination mit den vorgestellten Detektionsmethoden erprobt. Die Fokussierung mit diesem Linsensystem erlaubte eine kontrollierte und zielgerichtete Strahlführung durch die gesamte Ionenstrahlanlage, so dass selbst höchst geladene Xe^{q+} -Ionen mit bis zu $q = 42$ erzeugt, fokussiert und in einer Bestrahlungskammer nachgewiesen werden konnten. Für dieses Ergebnis waren gleichermaßen zusätzliche Optimierungen bezüglich der Strommessung, Automatisierung und Bedienerfreundlichkeit der Anlage notwendig. Desweiteren wurden neuartige Methoden zur Bestimmung der Strahlabmessungen und Teilchendichte innerhalb des Strahls vorgestellt, welche für zukünftige Bestrahlungen mit hochgeladenen Ionen von Vorteil sind. Durch die kontrollierte Strahlführung, die Leistung der gesamten Anlage und die Analyse der Strahlparameter (Pulslänge, Strahlabmessungen, Emittanz) wurde der Weg für die in Zukunft zu erprobende Abbremsung der Ionen geebnet.

4. Defekterzeugung in 2D-Materialien durch hochgeladene Ionen

Im vorangegangenen Kapitel wurden die Entwicklung und die Funktionsweise der Duisburger *beamline* erläutert, an welcher Bestrahlungen von Oberflächen mit hochgeladenen Ionen durchgeführt werden können. Im Anschluss an die Fertigstellung wurden im Rahmen dieser Arbeit zahlreiche Experimente auf unterschiedlichen Materialien durchgeführt, um den Einfluss von HCI auf Oberflächen zu untersuchen. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf den Auswirkungen der Deponierung der potentiellen Energie in der Oberfläche. In Abschnitt 2 wurde erläutert, inwiefern die Wechselwirkung von HCI mit Oberflächen interessant ist und welche Möglichkeiten aus der speziellen Art der Wechselwirkung entstehen. So ist über den Transfer von E_{pot} eines HCI in lokale, elektronische Anregungen der Oberfläche eine enorm große Energiedichte zu erwarten, welche vom jeweiligen Material abhängige Effekte zur Folge hat.

Die Observable der Untersuchungen dieser Arbeit besteht in permanenten Veränderungen der Probenoberfläche, da noch keine Messmethoden in der Anlage verfügbar sind, durch welche während der Bestrahlung eine Messgröße beobachtet werden kann. Hierzu würden z.B. Messungen zur Elektronenemission [133, 87, 134], Flugzeit-Messungen emittierter Teilchen [88, 87, 135] (in Zukunft geplant) oder geplante Experimente an Graphenbauteilen zur Leitfähigkeitsanalyse zählen. Dieser Zugang über Oberflächenmodifikationen liefert aber bereits ganz wesentliche Informationen, auch zu den Mechanismen der Defektentstehung. Durch eine Untersuchung möglicher Abhängigkeiten der Defekteigenschaften (Art, Abmessungen) von Parametern der einfallenden Ionen (E_{kin} , E_{pot} , Fluenz) lassen sich einerseits Rückschlüsse auf die abgelaufenen Prozesse der Ionen-Oberflächen-Wechselwirkung ziehen. Besonders durch die Bestimmung von Schwellwerten, so genannten *thresholds*, für die potentielle Energie, E_{pth} (oder auch E_{kth}), lassen sich Erkenntnisse gewinnen, um die ursprüngliche Wechselwirkung näher zu verstehen. Andererseits können zusätzlich Rückschlüsse auf den Mechanismus einer Nanostrukturierung durch die deponierte Energie gezogen werden. Wie bereits im Grundlagenteil (s. Abschnitt 2) dargestellt wurde, ist zur Zeit nicht hinreichend geklärt, welche Parameter eines Materials für eine mögliche Defekterzeugung oder die Defektart ausschlaggebend sind.

Aus zahlreichen Experimenten der HCI-Bestrahlung von Festkörperoberflächen hat sich folgendes Verständnis bezüglich der Defekterzeugung entwickelt. Im Falle von Ma-

terialien hoher elektrischer Leitfähigkeit wird eine große elektronische (durch HCI erzeugte) Anregung in kurzer Zeit in den gesamten Festkörper dissipiert und führt somit nicht zu einer Defekt- bzw. Nanostrukturierung. Für Isolatoren ist die Leitfähigkeit üblicherweise so gering, dass die elektronische Anregung nicht in ausreichender Zeit in den Festkörper transportiert wird und folglich durch die in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Mechanismen Nanostrukturen entstehen können. Das in dieser Hinsicht intensiv untersuchte Material CaF_2 zeigt z.B. Nanometer große *hillocks*, welche durch die elektronische Anregung und eine anschließende Elektronen-Phonon-Kopplung im Zuge des TS-Modells erklärt werden konnten. Experimentelle Beobachtungen zu HCI-erzeugten Strukturen auf weiteren, nicht leitenden Materialien [5, 136, 137, 76, 138] im Gegensatz zu bisher fehlenden, beobachteten Strukturen auf leitenden Materialien unterstreichen dieses Bild. Auf leitenden Materialien wurden Nanostrukturen einzig auf Gold von Pomeroy *et al.* nachgewiesen, die durch einzelne HCI erzeugt wurden [139]. Diese wurden jedoch auf das *nuclear stopping* zurückgeführt, also in erster Linie auf die Wechselwirkung von E_{kin} mit den Gold-Atomen. Pomeroy *et al.* folgerten daraus, dass die freie Elektronendichte eines Materials die Art der Wechselwirkung des HCI mit diesem Material bestimme. Die freie Elektronendichte bestimme die Zeit, in welcher die elektronische Anregung vom Zentrum der Anregung weg dissipiert werde. In Materialien mit großer, freier Elektronendichte ist diese Zeit klein, wodurch eine Erzeugung von Nanostrukturen durch länger andauernde Mechanismen verhindert wird.

2D-Materialien

Folgende Fragestellungen bezüglich der Dissipation der elektronischen Anregung sind entscheidend:

Was geschieht bei einer Einschränkung des Materials in einer oder mehreren Dimensionen?

Kann die Dissipation durch eine Reduzierung der Dimensionen eingeschränkt werden und wird die Erzeugung von Nanostrukturen dadurch begünstigt?

Bisher wurde die Wechselwirkung von HCI ausschließlich (bis auf eine Ausnahme [7]) mit Volumenmaterialien untersucht. Eine Erweiterung auf Materialien mit reduzierter Dimension, wie z.B. zweidimensionale (2D) Materialien, ist ein Versuch, die Dissipation einzuschränken und möglicherweise komplett zu unterdrücken. Demzufolge ist es denkbar, dass bei stark eingeschlossenen Systemen sogar in metallischen Materialien eine Erzeugung von Nanostrukturen ermöglicht wird, für die aufgrund der großen Leitfähigkeit eigentlich keine Nanostrukturen erwartet werden. Hierbei sind zwei Aspekte zur Reduzierung der Dimension wichtig: Erstens, Materialien können so stark verkleinert werden, dass allein durch die räumlichen Abmessungen eine Art Einschluss vorliegt. Zweitens, die physikalischen Eigenschaften eines Materials können sich bei einer Reduzierung der Abmessungen ändern. So ist z.B. MoS_2 als 3D-Material ein indirekter Halbleiter, dessen Bandlücke im Falle einer monoatomaren Lage zu einer direkten Bandlücke wird und sich um 0,6 eV erhöht [140].

Eine weitere interessante Möglichkeit für die Reduzierung von Dimensionen liefert das

Schichtsystem Graphit. Graphit besteht aus Kohlenstoff-Atomen in hexagonaler Ordnung, welche in Ebenen (Lagen) gestapelt sind. Einzelne Lagen haften durch van der Waals-Kräfte aneinander. Durch diese Struktur besitzt Graphit in der Lagenebene eine hohe Leitfähigkeit, zwischen den Ebenen ist es quasi nicht leitend. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit sollte es deshalb nicht für die Erzeugung von Nanostrukturen durch HCI geeignet sein. Dennoch wurden auf HOPG (*Highly Ordered Pyrolytic Graphite*) bereits durch HCI erzeugte Defekte entdeckt [138, 141], welche erste Anzeichen für den Einfluß der reduzierten Dimension (durch die geringe Leitfähigkeit zwischen den Ebenen) liefern könnten.

Desweiteren ist durch die Entdeckung von Graphen [11, 142] ein interessantes Material zur Untersuchung der Nanostrukturierung von 2D-Materialien verfügbar. Graphen ist eine einzelne Lage aus hexagonal angeordneten Kohlenstoff-Atomen in sp^2 -Hybridisierung. Neben nützlichen mechanischen Eigenschaften, wie z.B. große Biegsamkeit und Reißfestigkeit, besitzt es eine große Leitfähigkeit und zudem eine lineare Dispersionsrelation im Bereich des K -Punktes, wodurch eine außergewöhnlich große Mobilität der Ladungsträger resultiert [142]. Auch für dieses Material sind wegen der elektronischen Eigenschaften keine HCI-induzierten Nanostrukturen zu erwarten. Wegen der Ähnlichkeiten aber auch wegen der punktuellen Unterschiede zu HOPG (wegen der linearen Dispersionsrelation in Graphen) lohnt es sich, Graphen hinsichtlich einer Nanostrukturierung zu prüfen. Zudem lassen sich Flocken aus Graphen auf einfache Weise von einem Graphit-Kristall über Exfoliation (s. Abschnitt 4.1) erzeugen, so dass die einzigartige Möglichkeit gegeben ist, über die individuelle Form jeder einzelnen Flocke exakt dieselbe Position vor und nach einer Bestrahlung zu analysieren. Zusätzlich erlaubt die Exfoliation von Graphen die gleichzeitige Untersuchung von mehrlagigen Graphenschichten, da diese meistens in unmittelbarer Nähe zueinander liegen. Demzufolge befasst sich ein großer Bereich der vorliegenden Arbeit mit der Defekterzeugung durch HCI in Graphen (s. Abschnitt 5.2).

Durch die Verfügbarkeit von Schichtsystemen und einzelnen Atomlagen eines Materials sind interessante Möglichkeiten geboten, die Wechselwirkung von HCI mit Materialien im Detail zu untersuchen. So liegt eine spannende und bisher ungeklärte Fragestellung darin, wieviel Energie ein HCI pro Passage einer Atomlage verliert (bzw. wieviel potentielle Energie deponiert wird). Durch Analyse des verbliebenen Ladungszustandes nach Passage einer atomaren Lage (z.B. Graphen oder anderen monoatomaren Lagen) könnten grundlegende und notwendige Erkenntnisse für das weitere Verständnis der HCI-Oberflächen-Wechselwirkung gewonnen werden. Aufgrund des definierten, möglichen Wechselwirkungsvolumens einer oder mehrerer atomarer Lagen können neue Modelle (in Verbindung mit theoretischen Simulationen) entwickelt werden, woraus exaktere Werte bezüglich des Anregungsvolumens in der Oberfläche oder zeitlicher Verläufe der Wechselwirkung resultieren könnten.

In diesem Zusammenhang sind auch Experimente von Ritter *et al.* [7] an Nanometer dünnen Kohlenstoff-Schichten, *carbon nanomembranes* (CNMs), zu erwähnen. In diesen CNMs konnten kreisförmige Nanoporen durch den Einfall einzelner HCI nachgewiesen werden. Diese Experimente sind insofern interessant, als dass sich zum einen über eine Analyse der Defekteigenschaften die Wechselwirkung bzw. Mechanismen ableiten lassen.

Zum anderen lässt sich die deponierte Energie durch eine Analyse von q und E_{kin} der HCI nach Passage einer CNM abschätzen.

Neben dem Interesse an dem Grundlagenverständnis der Defekterzeugung durch HCI liefern die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente auch praktisches Potential z.B. zur Funktionalisierung von Oberflächen, besonders von Dünnschichtsystemen. Im Hinblick auf das immer stärker zunehmende Interesse der Forschung an 2D-Systemen und deren Funktionalisierung zu Bauteilen wie FETs, kann die Bestrahlung durch hochgeladene Ionen aufgrund der oberflächennahen Anregung eine elegante Methode zur gezielten Defekterzeugung bilden. In diesem Zusammenhang steht besonders die Erzeugung einer Bandlücke in Graphenlagen im Fokus der aktuellen Forschung. Theoretische Arbeiten zu dem so genannten *band gap engineering* prognostizieren die Öffnung einer Bandlücke in Graphen z.B. durch chemische Modifikationen mittels C-H Bindungen zu hydriertem Graphen bzw. Graphane [143], wobei die ausgezeichnete Ladungsträgermobilität des Graphens größtenteils erhalten bleibt [144].

Weitere Anwendungsmöglichkeiten von Ionen-induzierten Defekten in Dünnschichtsystemen liegen in Gassensoren [145] oder DNA-Sequenzierung bzw. Moleküldetektion durch Nanoporen in Graphen [8, 146].

Im Folgenden werden kurz grundlegende Schritte der Experimente erläutert, die sich von der Probenherstellung über die Bestrahlung bis zur Untersuchung mit verschiedenen Methoden erstrecken.

4.1. Proben und Präparation

Bei einer großen Anzahl der bestrahlten Proben handelt es sich um einzelne Graphenschichten auf SiO_2 -Substraten. Die SiO_2 -Substrate werden von einem handelsüblichen Si/ SiO_2 -wafer (Si mit 90 nm oxidiertem SiO_2) in ca. 0,5 - 1 cm^2 große Stücke gebrochen. Diese werden im Ultraschallbad und durch Abwischen mit Isopropanol gesäubert, woraufhin auf diesen Graphen präpariert wird. Seit mehreren Jahren ist die Technik der mechanischen Exfoliation von Graphen bekannt [11, 147, 148]. Dabei werden mit Hilfe eines Klebebandes (*Scotch Tape*) und eines HOPG-Kristalls (hier von der Firma SPI Supplies) einzelne Flocken Graphit auf ein Substrat übertragen. Die einzelnen Flocken haben üblicherweise Abmessungen im Bereich von mehreren μm und bestehen aus einer einzelnen oder mehreren, übereinander geschichteten Lagen. Abhängig von der Anzahl der Lagen werden die entsprechenden Flocken als mehrlagiges Graphen (*few layer graphene*, FLG), zweilagiges Graphen (*bilayer graphene*, BLG) oder einlagiges Graphen (*single layer graphene*, SLG) bezeichnet. Im Folgenden werden die entsprechenden englischen Abkürzungen verwendet. Es ist zu beachten, dass bei der Exfoliation der Anteil des SLG auf der Probe mitunter sehr gering ist und in den meisten Fällen nur eine kleine SLG-Schicht an einer großen FLG-Flocke hängt. Die Exfoliation bietet zwar eine simple und schnelle Möglichkeit, SLG auf einem Substrat herzustellen, das eine sehr gute Qualität ohne Defekte im Graphen hat. Sie kann aber je nach „Abziehtechnik“ oder Art des Klebebandes erhebliche Mengen Verunreinigung auf dem Substrat und ebenso auf dem

Graphen erzeugen. Hierbei handelt es sich meistens um Reste des Klebemittels. Je nach Erfahrung und Übung lassen sich durch Exfoliation Graphenlagen auf unterschiedlichen Substraten herstellen [149, 148]. Außerdem lassen sich ähnlich geschichtete Materialien wie z.B. Bornitrid [150], Bi_2Se_3 [151] oder MoS_2 [152, 12, 153] als einzelne Lagen exfoliieren. So wurden in dieser Arbeit auch Experimente an exfoliierten Monolagen des Schichtsystems MoS_2 durchgeführt (s. Abschnitt 5.1).

Abhängig von der Art der Materialien können die Flocken bzw. Lagen auf dem Substrat mit Hilfe eines optischen Mikroskops identifiziert werden. Dabei verursachen wenige Lagen, wie z.B. SLG auf SiO_2 , einen deutlich geringeren Kontrast als mehrere Lagen wie FLG auf SiO_2 . Wird z.B. CaF_2 als Substrat für die Exfoliation von Graphen benutzt, ist der Kontrast an sich sehr gering, was die Identifizierung des SLG im optischen Mikroskop schwierig macht. Um SLG eindeutig zu identifizieren werden an jeder präparierten Probe Untersuchungen mit einem Raman-Mikroskop durchgeführt, dessen Funktionsweise und Vorteile in Abschnitt 4.3.2 erklärt werden. Rasterkraftmikroskopie-Untersuchungen (siehe Abschnitt 4.3.1) werden ebenfalls vor der Bestrahlung an den Proben durchgeführt, um eventuelle Verunreinigungen auszuschließen.

Neben der Exfoliation von Graphen wurde in dieser Arbeit ebenfalls MoS_2 auf KBr exfoliiert. Hierbei ist der Prozess der Exfoliation derselbe wie bei Graphen. Einzelne Lagen wurden von einem MoS_2 -Kristall der Firma SPI Supplies exfoliiert. KBr-Substrate wurden an Luft durch mechanisches Spalten entlang der (100)-Richtung von einem $7 \times 7 \text{ mm}^2$ KBr-Einkristall erzeugt, so dass die Exfoliation direkt im Anschluss auf sauberen Oberflächen durchgeführt werden konnte. Weitere Informationen zu diesem eher schwierig zu behandelnden Probensystem befinden sich in Abschnitt 5.1.

Zusätzliche Experimente wurden an unterschiedlichen Probensystemen durchgeführt, welche hauptsächlich auf Graphen basieren. Diese Proben wurden aber teilweise von anderen Arbeitsgruppen oder Firmen geliefert, so dass deren Herstellung kurz in den entsprechenden Abschnitten angerissen wird. Hierzu zählen Experimente mit freistehendem Graphen auf SiO_2 -Substraten (siehe Abschnitt 5.2.3), mit freistehendem Graphen auf TEM-Grids (TEM: Transmissionselektronenmikroskopie, s. Abschnitt 5.2.4), mit HOPG-Kristallen (siehe Abschnitt 6.2) und mit dünnen PMMA-Schichten (siehe Abschnitt 6.1).

4.2. Durchführung der Bestrahlung

Nach der Präparation und Charakterisierung der Probe wird sie mit vakuumtauglichem Kupferklebeband auf einem handelsüblichen Omicron-Probenhalter befestigt und in das Schleusensystem der Ionenstrahlanlage in den in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Parkplatz geschoben. Anschließend wird sie mit Hilfe der Transferstange und der Kameraansicht in den Manipulator befördert. Die gewünschten Einstellungen zur Strahlerzeugung werden nun mit dem LabView-Programm gesetzt. Typische Parameter der EBIT und der Linse sind im Anhang notiert (Tabelle C.1). Die kinetische Energie und der Ladungszustand sind dabei, wie in Abschnitt 3.6 erläutert, auf bestimmte Bereiche limitiert. Das Ma-

gnetfeld wird nach der in 3.2 beschriebenen Gleichung eingestellt und auf maximalen Ionenstrom im FC optimiert. Der Strahlstrom wird nach den in Abschnitt 3.4.3 beschriebenen Methoden im FC gemessen und durch Anpassung weiterer Parameter optimiert (z.B. Gasdruck der EBIT, t_{Falle} oder Kathodenstrom). Mit einer Rastermessung (siehe Abbildung 3.24) wird die Position des Strahlzentrums ermittelt und auf dem Bildschirm, auf den das Kamerabild übertragen wird, markiert. Sind nun alle Einstellungen und Messungen vorgenommen, der Ionenstrom hinreichend optimiert und die Position des Strahlzentrums markiert, kann die Probe mit dem Manipulator in den Strahl verfahren werden. Dabei wird der zu bestrahlende Bereich der Probe mit Hilfe des Kamerabildes in den Bereich der Markierung auf dem Bildschirm positioniert. Zuvor muss die Position des zu bestrahlenden Bereichs der Probe (z.B. die Abstände einer Flocke zu den Probenrändern) mittels AFM oder optischer Mikroskopie bekannt sein. Durch die Auflösung der Kamera und die geometrischen Abmessungen und Referenzlängen auf dem Kamerabild kann man hier relativ genau (im Bereich von wenigen 0,1 mm) das Strahlzentrum auf die zu bestrahlende Probenfläche einstellen. Sofern es nicht anders angegeben ist, wurden alle Bestrahlungen dieser Arbeit in senkrechtem Ioneneinfall zur Probe durchgeführt.

Die Bestrahlungszeit Δt für eine gewünschte Fluenz $F_{\text{Soll}} = \frac{N}{A}$ (N Teilchenzahl) wird berechnet mit Hilfe der gemessenen Werte für den Ionenstrom im Faraday Cup, I_{ion} , mit der Fläche der Strommesssonde A (also der Apertur des FC) und der Ladung $Q = q \cdot e$:

$$\frac{I_{\text{ion}}}{A} = \frac{N \cdot Q}{A \Delta t} = F \frac{Q}{\Delta t} \quad (4.1)$$

Für die Fluenz F wird nun die gewünschte Fluenz F_{Soll} eingesetzt und man erhält für Δt :

$$\Delta t = F_{\text{Soll}} \frac{q \cdot e \cdot A}{I_{\text{ion}}} \quad (4.2)$$

Da Δt besonders für hohe q üblicherweise im Bereich von mehreren Stunden liegt, kann ein zeitlich geplanter Abschaltvorgang der EBIT im LabView-Programm eingestellt werden. Ebenso überwacht das Programm die wichtigsten Betriebsparameter und leitet eine Notabschaltung ein, falls Grenzwerte überschritten werden.

Außerdem kann eine gleichmäßige Rasterung der Probe über eine gewünschte Fläche eingestellt werden, z.B. auf einer Kreisfläche mit einem bestimmten Durchmesser (siehe Abschnitt 3.6.3). So wird zum einen die effektive bestrahlte Fläche der Probe vergrößert. Zum anderen wird die inhomogene Teilchendichte besser ausgeglichen bzw. kompensiert, so dass die resultierte Fluenz auf der Probe über einen Bereich von mehreren mm gleichmäßig ist.

4.3. Diagnostik

Nach der Bestrahlung werden die Proben wieder in die Schleuse transferiert und in dem Probenparkplatz gelagert. Bei Bedarf wird die bestrahlte Probe aus der Vakuumkammer

befördert und anschließend analysiert. Um mögliche Ionen-induzierte Schäden zu identifizieren und zu untersuchen, wurden in dieser Arbeit diverse Methoden und Techniken angewandt, von denen die wichtigsten im Folgenden kurz erläutert werden (Rasterkraftmikroskopie und Ramanmikroskopie). Weitere Untersuchungsmethoden wurden teilweise in Zusammenarbeit mit anderen Forschungsgruppen durchgeführt und werden hier nicht explizit erläutert (siehe Abschnitte 5.2.4 und 6.2). Hierzu zählen die Rasterelektronenmikroskopie (*scanning electron microscopy*, SEM), die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) und die Summenfrequenzgenerations(SFG)-Spektroskopie.

4.3.1. Rasterkraftmikroskopie

Mit dem Rasterkraftmikroskop (*Atomic Force Microscope*, AFM) [154] wurden nahezu alle in dieser Arbeit verwendeten Proben untersucht, sowohl zur vorherigen Charakterisierung, als auch nach der Bestrahlung. Da zudem ein besonderer Messmodus benutzt wurde, wird das AFM im Folgenden erklärt, auch wenn es vermutlich zu den bekanntesten Mikroskoparten zählt. Das AFM gehört wie das Rastertunnelmikroskop (STM) zu den Rastersondenmikroskopen und beruht auf der zeilenweisen Abtastung (Rasterung) einer Oberfläche. Dabei wird die Oberfläche innerhalb der Rasterfläche mit einer bestimmten Messmethode untersucht. Das Messsignal wird in Falschfarben dargestellt und zeilenweise als „Bild“ der Oberfläche aufgebaut. Die Messmethode des AFM beruht auf der Wechselwirkung einer (atomar) dünnen Spitze mit der Oberfläche, wobei diese Wechselwirkung abstoßend oder anziehend sein kann. Typischerweise kann die Wechselwirkung über ein Lennard-Jones Potential beschrieben werden, in dessen abstoßenden und anziehenden Gebieten die einzelnen Arbeitsbereiche der unterschiedlichen Betriebsmodi des AFM liegen. Der *non-contact*-Modus (NC-AFM) wird im anziehenden Bereich des Potentials betrieben, wobei die Spitze nie die Oberfläche berührt. Hier wird die Spitze innerhalb eines Schwingkreises angeregt, so dass sie resonante Schwingungen ausführt. Sobald sie in das Wechselwirkungspotential der Oberfläche gebracht wird, treten Kräfte zwischen Spitze und Probe auf, welche die Resonanzfrequenz des Schwingkreises ändern. Durch Regelprozesse wird diese Frequenzverschiebung ausgeglichen und als Maß für die Spitzen-Oberflächen-Wechselwirkung ausgegeben. Ein weiterer Modus ist der *contact*-Modus (CAFM), welcher im abstoßenden Potential-Bereich betrieben wird. Dabei wird die Spitze entweder mit konstanter Kraft (*constant force*) oder konstanter Höhe (Abstand Spitze-Oberfläche), *constant height*, in direktem Kontakt über die Oberfläche gerastert. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten *constant force*-Modus wird die Höhe jeweils pro Messpunkt auf die konstant eingestellte Kraft geregelt. Die Höhenverschiebung wird dann als Messgröße (Topographie) ausgegeben.

Eine Verbindung zwischen beiden bisher genannten Modi bildet der *intermittent contact*-Modus (*tapping mode*), bei welchem die Spitze mit Frequenzen nahe der Resonanzfrequenz angeregt wird und im Umkehrpunkt der Schwingung kurz auf die Probe drückt. Durch den Kontakt mit der Oberfläche wird der Schwingung Energie entzogen und die Schwingungsamplitude reduziert sich. Üblicherweise wird die Amplitude konstant gehalten.

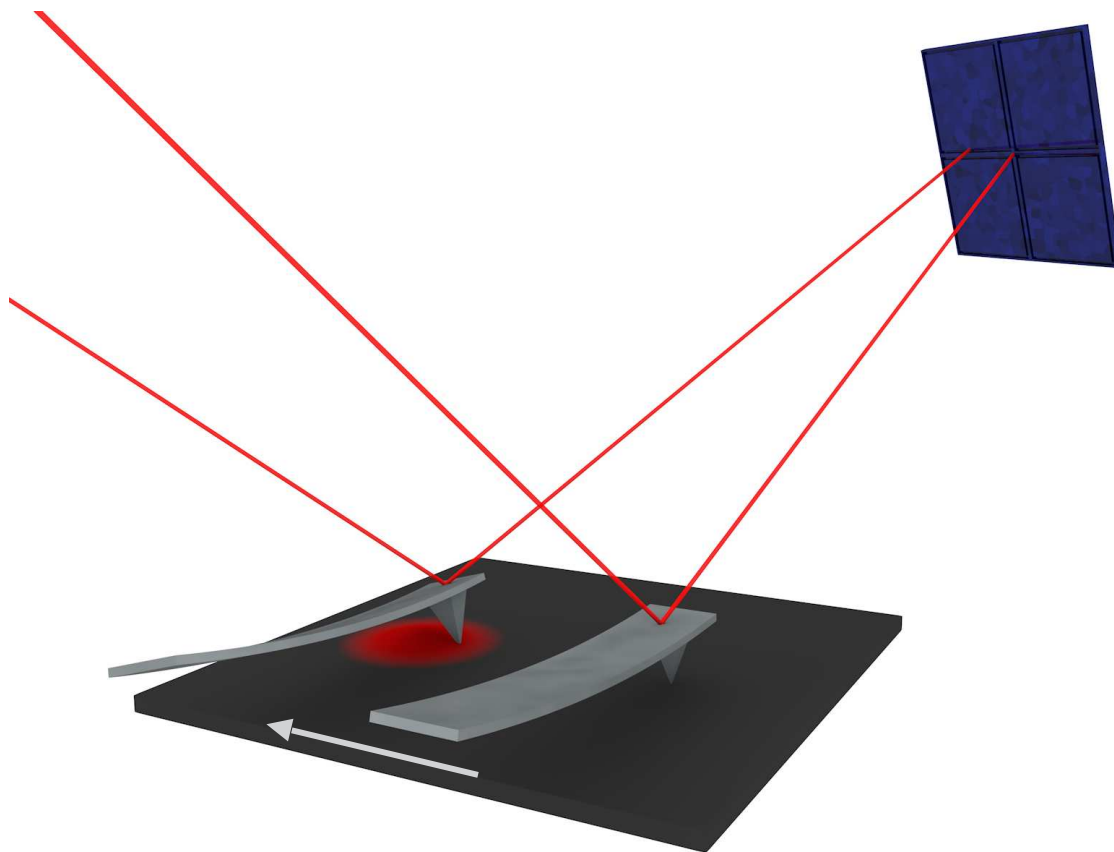


Abbildung 4.1.: Skizze der Funktionsweise des FFM. Die Scanrichtung ist wie in Pfeilrichtung entlang der kurzen *Cantilever*-Seite. Trifft die Spitze auf einen Bereich der Oberfläche mit erhöhter Reibung (roter Bereich), wird der *Cantilever* verkippt und die Photodiode registriert eine horizontale Auslenkung des Laserreflexes. Der *Cantilever* wird zeilenweise bewegt, wobei im Folgenden *Trace* den Vorwärts- und *Retrace* den Rückwärts-Scan derselben Zeile meint.

ten, so dass eine Amplitudenverschiebung vom Regelsystem durch entsprechende Anpassung der Höhe der Spitze ausgeglichen wird. Somit wird als Resultat die Topographie der Oberfläche vom Regelsystem ausgegeben. Gleichzeitig wird die (durch den Probenkontakt verursachte) Phasenverschiebung der Schwingung aufgezeichnet, anhand dessen weitere Eigenschaften, wie z.B. die Härte oder Elastizität der Probe, qualitativ ermittelt werden können.

Friction Force Mode

Die oben genannten Modi gehören zu den üblicherweise gebräuchlichen Methoden, wobei für jeden Modus noch einige spezielle Modifikationen existieren. Dazu zählt der in dieser Arbeit intensiv benutzte *Friction Force Mode* (FFM) [155] oder auch *Lateral Force Mode* (LFM) [156], welcher zur Gruppe des CAFM zählt.

Für das Verständnis der Funktionsweise des FFM ist zu beachten, mit welchem Prinzip die durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche verursachte Positionsveränderung

der Spitze detektiert wird. Die Spitze ist unten an einer Blattfeder, dem so genannten *Cantilever* befestigt. Auf diesen *Cantilever* ist ein Laser/Lichtstrahl gerichtet, dessen Reflektion von einer 4-Segment Photodiode registriert wird. Die Referenzposition des Reflexpunktes des Laserstrahls liegt typischerweise im Zentrum der Diode. Erfährt nun die Spitze eine Kraft nach unten, biegt sich der *Cantilever* entsprechend mit, was eine vertikale Auslenkung des Laserreflexes zur Referenzposition auf der Photodiode verursacht. Eine auf irgendeine Weise hervorgerufene Verdrillung bzw. Torsion des *Cantilevers* resultiert in einer horizontalen Auslenkung auf der Photodiode. Im gewöhnlichen CAFM beschreibt die vertikale Auslenkung also die Topographie. Für gewöhnlich wird der *Cantilever* entlang seiner langen Achse über die Oberfläche bewegt. Dadurch wird die horizontale Auslenkung des Lasers auf der Diode zu einer Art Fehlersignal, welches als Reibung (*Friction*) bezeichnet wird. Zu diesem Signal tragen aber auch Torsionen des *Cantilevers* bei, die durch topographische Veränderungen der Oberfläche verursacht werden. Desweiteren können Änderungen der Reibung in der Oberfläche Beiträge zum Topographiesignal, also der vertikalen Auslenkung des Laserreflexes liefern. Beide Kanäle, vertikale und horizontale Auslenkung, sind also miteinander korreliert [156].

Durch eine 90°-Drehung des *Cantilevers*, also ein Scannen entlang der kurzen Seite, lässt sich dieses Problem beheben. Die laterale Kraft, die hier mit der Reibungskraft F_R gleichgesetzt wird, wird als unabhängiges Signal detektiert. Der FFM ist sehr sensibel auf Reibungsänderungen der Oberfläche, da der *Cantilever* entlang der kurzen Seite sehr viel einfacher zu verdrillen ist (siehe Abbildung 4.1). Bewegt sich die Spitze über einen Bereich erhöhter Reibung (rot in Abbildung 4.1), bleibt der *Cantilever* stärker hängen und verdrillt, so dass eine horizontale Auslenkung des Laserreflexes auf der Photodiode resultiert. Diese Auslenkung wird als Spannung im *Friction*-Signal in Volt ausgegeben und ist ein Maß für die Reibungskraft. Zwar kann auch im FFM ein Höhengradient auf der Oberfläche, wie z.B. bei einem Hügel, durch eine Torsion des *Cantilevers* zu einer Änderung im Reibungssignal führen. Diese topographisch induzierte Änderung kann aber eindeutig von einer wirklichen Reibungsänderung unterschieden werden, da sie im Vergleich zu echten Reibungseffekten unterschiedliche Signalausschläge in Hin- (*Trace*) und Rückrichtung (*Retrace*) einer untersuchten Bildzeile liefert (vgl. dazu auch Abbildung 5.14). Beiträge zur Reibung können z.B. die chemische Zusammensetzung der Oberfläche, strukturelle oder auch elektronische Änderungen liefern. Bereits in früheren Arbeiten, die sich mit durch hochgeladene Ionen erzeugten Defekten auf Oberflächen befassten, konnten diese mittels FFM als Bereiche erhöhter bzw. veränderter Reibung nachgewiesen werden [138, 75, 141].

Als Maß für die Reibungskraft F_R kann die Öffnung der *Trace*- und *Retrace*-Schleife, $W_{\text{Tr-Ret}}$, herangezogen werden. Je höher die Reibung auf einem Material ist, desto weiter ist die Schleife geöffnet. Der Wert $W_{\text{Tr-Ret}}$ bzw. ebenso F_R hängen in erster Näherung linear mit dem Reibungskoeffizienten μ des Materials zusammen:

$$F_R \propto \mu_R \cdot F_L, \quad (4.3)$$

wobei F_L die *loading force* bezeichnet, also die auf die Oberfläche drückende Kraft [157, 158, 156, 155]. Kontrastunterschiede im FFM-Bild zwischen Bereichen unterschiedlicher

Reibung, also Bereichen unterschiedlicher Werte für μ , lassen sich mit größerer (kleinerer) *loading force* erhöhen (verringern) (siehe auch [158, 159]). Ebenso ist es möglich, über Variation von F_L den Reibungskoeffizienten μ eines Materials zu bestimmen. Andersherum ist es bei Kenntnis der Reibungseigenschaften bzw. von μ möglich, Materialien mit Hilfe des FFM zu bestimmen bzw. zu identifizieren. Besonders bei Schichtsystemen liefert der FFM deutliche Kontrastunterschiede zwischen Substrat und deponierten Lagen eines Materials, was zur Identifizierung genutzt werden kann [158]. So kann z.B. mittels FFM nicht nur die Position von Graphenflocken auf diversen Substraten bestimmt werden, sondern auch deren Lagenanzahl. Ausschlaggebend sind hierfür mit abnehmender Lagenzahl zunehmende Werte von μ , die für diverse Schichtsysteme beobachtet wurden, wie z.B. Graphen, MoS₂ und hBN [160]. Zusätzlich ist anzumerken, dass Reibungskoeffizienten von Graphen ebenso von der Morphologie des Substrats abhängen können [161].

Die FFM-Untersuchungen dieser Arbeit sind rein qualitativ und wurden unter Atmosphärenbedingungen durchgeführt. Für eine quantitative Untersuchung müsste über entsprechende Methoden die Auslenkung des Laserreflexes auf der Photodiode (ausgegeben in Volt) auf F_R in Newton kalibriert werden. Ebenso muss die *loading force* (F_L) kalibriert werden, welche im AFM (üblicherweise als *setpoint* bezeichnet) in Volt einzustellen ist. Typische Werte von F_L , welche in den Messungen dieser Arbeit benutzt wurden, befanden sich im Bereich von wenigen nN und wurden exemplarisch anhand von Kraft-Abstands-Kurven bestimmt.

In dieser Arbeit abgebildete AFM-Aufnahmen wurden an einem Raumtemperatur-AFM DI3100 der Firma Veeco mit handelsüblichen CAFM-Spitzen (PPP-ContR der Firma Nanosensors) mit typischen Durchmessern < 10 nm und mittleren Kraftkonstanten im Bereich von $\approx 0,2$ N/m durchgeführt. AFM-Bilder wurden mit typischen Scanraten von 0,8 Hz bis 1,3 Hz erfasst. Die Nachbearbeitung zur Auswertung und Darstellung der Daten erfolgte entweder mit dem Programm gwyddion [162] oder WsXM [163]. Hierbei wurden in der Regel Anpassungen in Form eines Ebenenabzugs durchgeführt und eventuell Korrekturen einzelner Zeilen bzw. Stufenkantenkorrekturen.

4.3.2. Ramanmikroskopie

In einem Ramanmikroskop wird die inelastische Wechselwirkung von Licht mit Materie z.B. zur Untersuchung der strukturellen oder chemischen Eigenschaften ausgenutzt. Bei der Streuung von Laserlicht an einer Oberfläche können z.B. Schwingungsmoden der Atome oder Moleküle angeregt werden, die eine Wellenlängenverschiebung des rückgestreuten Lichts bewirken. Über die Detektion dieser Verschiebung lassen sich Rückschlüsse über die Art des jeweils angeregten Prozesses ziehen. Ursprünglich findet diese Methode am häufigsten bei der Untersuchung von Molekülen Anwendung, deren einzelne Schwingungsmoden mittels Ramanspektroskopie identifiziert werden können. Für die in dieser Arbeit benutzten Materialien ist sie ebenfalls aufgrund vielfältiger Informationen innerhalb des Ramansignals ein wertvolles Instrument.

Ein Ramanmikroskop besteht im Prinzip aus einem optischen Mikroskop, einem La-

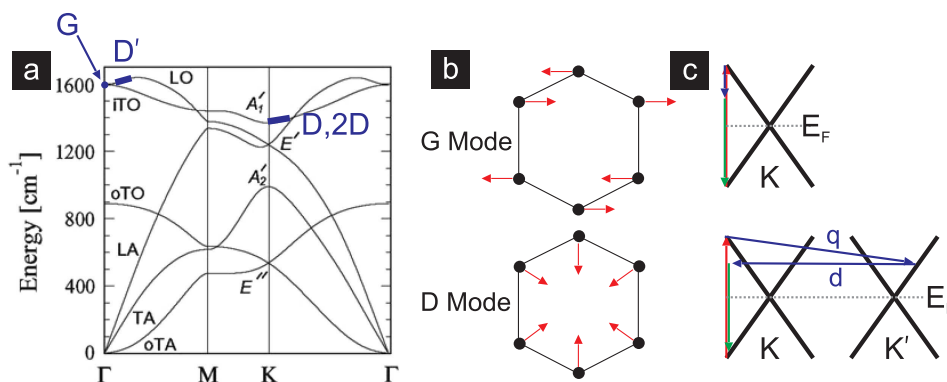


Abbildung 4.2.: (a) Phononendispersionsrelation für Graphen, entnommen aus [164]. Markiert sind die Bereiche der Phononenzweige, welche bei den beschriebenen Ramanprozessen beteiligt sind. (b) Skizzen von Schwingungsmoden innerhalb des hexagonalen Graphengitters. (c) Skizze der elektronischen Bandstruktur von Graphen am K -Punkt und Ramanprozesse der G -Mode (oben) und D -Mode (unten). Rote Pfeile skizzieren die Anregung eines Elektron-Loch-Paares durch den Laser, blaue Pfeile die Streuung an einem Phonon (q) oder an einem Defekt (d), grüne Pfeile die Relaxation des Elektron-Loch-Paares unter Emission des Streulichts.

sersystem mit entsprechender Optik und einem Wellenlängenmonochromator inklusive Detektor (Spektrometer). Der Laser wird auf die zu untersuchende Oberfläche fokussiert und das rückgestreute Licht wird hinsichtlich seiner Wellenlänge analysiert. Dabei tritt vor allem ein elastisch zurück gestreuter Anteil auf, der als Rayleigh-Streuung bezeichnet wird, und ein inelastisch gestreuter Anteil, bei dem entweder Energie an das Material abgegeben wurde (Stokes-Streuung) oder Energie vom Material aufgenommen wurde (Anti-Stokes). Das Ramanmikroskop analysiert die Stokes-Streuung, so dass als Ergebnis die Intensität der zurückgestreuten Strahlung abhängig von der Wellenlängenverschiebung (*Raman shift*) zur Laserwellenlänge in Wellenzahlen (cm^{-1}) ausgegeben wird.

In den hier untersuchten Materialien, speziell in Graphen, werden überwiegend Elektron-Loch-Paare angeregt (vgl. Abbildung 4.2). Diese können entweder direkt rekombinieren oder inelastisch mit Phononen streuen. Ebenso ist eine zusätzliche Streuung an Defekten möglich. Durch die Rekombination der Elektron-Loch-Paare wird die verbleibende Energie in Form von Strahlung emittiert, welche durch das Spektrometer analysiert wird. Der resultierende *Raman shift* zur Anregungswellenzahl entspricht z.B. bei einem Ein-Phononen-Prozess der Energie des beteiligten Phonons. So kann anhand der charakteristischen Werte des *Raman shifts* auf die Art einer Gitterschwingung bei Kristallen oder der Rotationsmode bei Molekülen geschlossen werden, welche für das Material charakteristisch sind. Die detektierbaren Moden werden als Raman-aktiv bezeichnet.

Zusammenfassungen zur Ramanmikroskopie allgemein und speziell auf Graphen können unter angegebenen Referenzen gefunden werden [165, 166, 164, 167]. Für Graphen bzw. HOPG existieren mehrere Raman-aktive Moden [168], von denen die prominentesten im Folgenden beispielhaft anhand von Graphen erklärt werden. Darüber hinaus wird auch dargelegt, wie mittels Ramanmikroskopie die Lagenanzahl von Graphen eindeutig

bestimmt werden kann [166, 169, 148]. In Abbildung 4.2 sind (neben der Phononenbandstruktur) beispielhaft für ausgewählte Moden die Schwingungsart und die Ramanprozesse innerhalb der elektronischen Bandstruktur skizziert. Typische Ramanspektren auf frisch präpariertem SLG (blau) und auf bestrahltem SLG (rot) sind in Abbildung 4.3 abgebildet und sollen ebenfalls als Anschauungsshilfe dienen:

- *G* Mode (1580 cm^{-1})
Bei diesem Ein-Phononen-Prozess wird nahezu kein Impuls übertragen. Die *G*-Mode ist charakteristisch für Kohlenstoff-basierte Materialien in sp^2 -Hybridisierung und zeichnet sich durch eine optische Schwingung innerhalb der Lagenebene aus (s. Abbildung 4.2b). Die Position dieser Mode im Spektrum ist unabhängig von der Lagenzahl und der benutzten Energie der Laseranregung.
- *2D* Mode (*G'* Mode, 2640 cm^{-1})
Dieser Zwei-Phononen-Prozess beschreibt ein doppelt resonantes Streueignis, bei dem zwei Phononen (transversal optisch innerhalb der Ebene, iTO) beteiligt sind. Diese besitzen entgegengesetzten Impuls, so dass die Impulserhaltung während des Ereignisses gewährleistet ist. Die Position dieser Mode im Ramanspektrum ist abhängig von der Lagenanzahl und der Energie der Laseranregung. Ebenso ist die Halbwertsbreite des Peaks von diesen abhängig. Diese Abhängigkeiten machen eine Identifizierung der Lagenanzahl von Graphen über Ramanspektren möglich. Eine Monolage Graphen erzeugt einen *2D*-Peak mit einer Halbwertsbreite von $\approx 25\text{ cm}^{-1}$ und einer ≈ 4 -fach größeren Intensität als die des *G*-Peaks [166, 165]. Mit höheren Lagen steigt die Halbwertsbreite und die Intensität sinkt zu Gunsten der Intensität des *G*-Peaks.
- *D* Mode (1330 cm^{-1})
Diese Mode (longitudinal optisch, LO) nahe des *K* Punktes der Brillouin-Zone besteht aus *breathing modes* und beinhaltet einen inelastischen Streuprozess mit einem Phonon und einen elastischen mit einem Defekt (s. Abbildung 4.2). Sie wird aktiv über die Präsenz eines Defekts und Streuung des Elektrons an diesem, wodurch die Impulserhaltung gewährleistet ist. Die *D*-Mode verhält sich stark dispersiv mit der Energie der Laseranregung. Durch die Bedingung der Defektpräsenz wird die *D* Mode als Maß für die Defektdichte bzw. Unordnung des sp^2 -Gitters verwendet.
- *D'* Mode (1620 cm^{-1})
die *D'* Mode besteht ebenfalls aus einem elastischen und einem inelastischen Streueignis und ist an die Präsenz von Defekten gekoppelt. Sie unterscheidet sich nur dadurch gegenüber *D*, dass die Streueignisse von *D'* in der Nähe desselben *K* Punktes der Brillouin-Zone stattfinden, während sie für *D* an verschiedenen *K* (*K* und *K'*) Punkten stattfinden. Daraus resultieren große *k*-Vektoren der Phononen für *D* und kleine *k*-Vektoren für *D'* (vgl. Abbildung 4.2a und c).

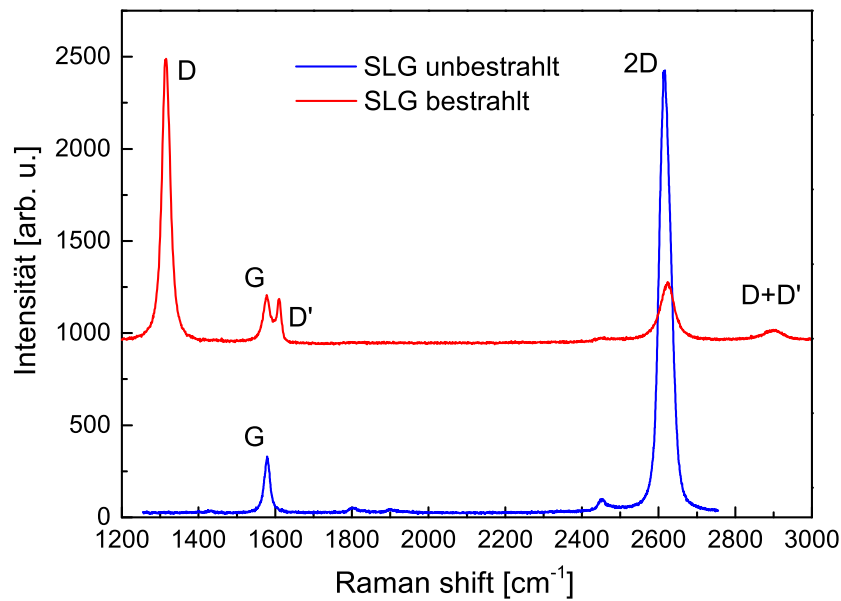


Abbildung 4.3.: Typisches Ramanspektrum einer unbestrahlten (blau) und mit HCl bestrahlten (rot) Graphenflocke, ermittelt mit einem 633 nm Laser. Die Peaks der Defektmoden (D, D') sind ausschließlich nach der Bestrahlung vorhanden. Anhand des Verhältnisses $I(2D)/I(G) \approx 4$ (blau) kann gefolgert werden, dass es sich um SLG handelt [166, 165].

In Abbildung 4.3 sind verhältnismäßig große Intensitäten der Defektmoden (rot) zu beobachten. Dies ist durch eine sehr große Ionenfluenz begründet. Die Bestrahlung ist aus der in Abschnitt 5.2.3 präsentierten Bestrahlungsserie mit ansteigender Fluenz (vgl. Abbildung 5.17b) bei $q = 30$ und $E_{\text{kin}} = 260$ keV entnommen.

Die Wellenzahlen für die Positionen der einzelnen Peaks wurden für eine Anregung mit einem roten Laser (633 nm Wellenlänge) angegeben. Somit können sich die Positionen einzelner Peaks ($D, 2D$) bei Benutzung unterschiedlicher Laser verschieben. In dieser Arbeit wurde ein Ramanmikroskop (Modell InVia) der Firma Renishaw benutzt, ausgestattet mit einem roten (633 nm) und einem grünen (514 nm) Laser. Einzelne Messungen wurden an einem zweiten Gerät der Firma Horiba (Modell: LabRAM HR Systems) durchgeführt, welches nur mit einem roten Laser (632 nm) ausgestattet war. An diesem Gerät wurden die Lagenzahlbestimmung auf MoS₂ (s. Abschnitt 5.1) und die Fluenz-abhängige Bestrahlungsserie auf Graphen in Abschnitt 5.2.3 durchgeführt.

Auch für das Schichtsystem MoS₂, welches in dieser Arbeit benutzt wurde (s. Abschnitt 5.1), existieren ebenfalls einzelne Schwingungsmoden, die mittels Ramanmikroskopie angeregt werden können. Ebenso ist eine Identifizierung der Lagenanzahl der MoS₂-Schichten mittels Ramaspektroskopie möglich [170, 152] (s. Abschnitt 5.1).

5. Resultate

Im Folgenden werden Ergebnisse der Bestrahlungen von unterschiedlichen 2D-Materialien präsentiert, auf denen jeweils Defekte entweder direkt durch abbildende Verfahren (AFM, exemplarisch SEM und TEM) untersucht wurden oder indirekt durch nicht-abbildende Verfahren wie der Ramanspektroskopie oder auch (exemplarisch) XPS. Ein Großteil der folgenden Abschnitte basiert auf Messdaten zu Bestrahlungen von Graphen (Abschnitt 5.2), welches systematisch mittels AFM und Ramanmikroskopie untersucht wurde. Hierfür konnte anhand der Resultate ein relativ deutliches Gesamtbild zur Wechselwirkung eines HCI mit Graphen und zum Mechanismus der Defekterzeugung entwickelt werden. Zusätzlich konnte an Graphen die Defektart (u.a. mittels SFG-Spektroskopie) bestimmt werden. In diesem Kapitel werden ausschließlich Bestrahlungsexperimente unter senkrechtem Einfall präsentiert, d.h. der Einfallswinkel der HCI ist gleich der Oberflächennormalen der Probe. Im Gegensatz dazu werden in Kapitel 6.2 laufende Experimente zur Bestrahlung unter streifendem Einfall für ausgewählte Materialien vorgestellt.

5.1. Monolagen Molybdändisulfid

In dieser Arbeit wurde das Schichtsystem MoS_2 mit hochgeladenen Xenon-Ionen bestrahlt und mittels AFM auf eventuelle Bestrahlungseffekte hin untersucht. Dabei traten je nach Ladungszustand unterschiedliche Defekte der MoS_2 -Schicht auf, die sowohl aus Löchern als auch aus hügelähnlichen Strukturen bestanden. Für diese Messungen wurde eine Masterarbeit an Herrn Roland Kozubek mit dem Titel „Oberflächenmodifikationen an ultradünnen MoS_2 -Schichten mit hochgeladenen Ionen“ [171] vergeben und die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht [153].

Molybdändisulfid (im Folgenden MoS_2) ist, ähnlich wie Graphit, ein natürlich vorkommendes Schichtsystem aus einzelnen (atomaren) Schichten, welche über schwache van der Waals(vdW)-Kräfte aneinander gebunden sind. Jede Schicht besteht aus einer Lage aus Mo-Atomen, welche von oben und unten mit jeweils einer Lage S-Atomen kovalent gebunden ist und ein S-Mo-S-Kristallsystem in trigonaler Symmetrie bildet. Innerhalb der S-Lagen und der Mo-Lagen liegt eine hexagonale Struktur vor. Aufgrund der (im Vergleich zur kovalenten Bindung innerhalb einer S-Mo-S Schicht) eher schwachen vdW-Bindung zwischen den Schichten lassen sich diese, wie auch bei Graphit, leicht voneinander trennen. Aus diesem Grund findet MoS_2 auch häufig Verwendung als Schmiermittel in der Industrie. Im Falle von Untersuchungen von 2D-Materialien bzw. dem Einfluss reduzierter Dimensionen bei z.B. HCI-Oberflächen-Experimenten bietet MoS_2 hervor-

ragende Eigenschaften, da sich mittels mechanischer Exfoliation einzelne Schichten mit definierter Schichtdicke erzeugen lassen [12].

Da diese Bestrahlungsserie von MoS₂ eine der ersten an dieser neu erstellten Ionenstrahlanlage war, wurde das Schichtsystem auf einem einfach zu bearbeitenden und in der HCI-Bestrahlung ausführlich untersuchten Substrat exfoliiert. Einkristalle des Alkalihalogenids KBr lassen sich relativ einfach entlang der (100)-Ebene spalten, so dass terrassenartige, atomar flache Oberflächen entstehen. Auf diesen lassen sich durch hochgeladene Ionen Gruben, *pits*, in der Größenordnung von Nanometern erzeugen und mittels AFM abbilden [5, 83]. Heller *et al.* [5] ermittelten einen threshold für *pit*-Erzeugung, der sowohl vom Ladungszustand q als auch von der kinetischen Energie der HCI abhängt. Je höher E_{kin} , desto weniger potentielle Energie wird zur *pit*-Erzeugung benötigt. Für dieses Material wird das Defekt-induzierte (*defect mediated*) *sputtering* (DS) als wahrscheinlichster Mechanismus der Defekterzeugung angenommen. Aufgrund dieser gut bekannten Defekte auf KBr lässt es sich als hervorragender Indikator für den Einfall von hochgeladenen Ionen benutzen, falls der *threshold* für Defekterzeugung auf KBr entsprechend überschritten ist. Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit Monolagen MoS₂ (im Folgenden *single layer* (SL) MoS₂ genannt) auf KBr-Substraten exfoliiert, um eine korrekte Bestrahlung von HCI mittels Kontrolle der bekannten KBr-*pits* sicherzustellen.

Die Proben wurden, wie in Abschnitt 4.1 erläutert wurde, durch mechanische Exfoliation hergestellt und anschließend mittels AFM und Ramanmikroskopie charakterisiert, so dass μm großes, sauberes SL MoS₂ auf KBr bestrahlt werden konnte. Die Identifikation der SL über Ramanspektren erfolgte durch Analyse des Abstands der E_{2g}^1 -Moden und der A_{1g} -Moden. Für kleiner werdende Lagenzahlen verringert sich der Wert des *Raman shifts* der A_{1g} -Mode, welche eine Schwingung der S-Atome aus einer S-Mo-S Lagenebene heraus beschreibt. Gegensätzlich dazu verhält sich die E_{2g}^1 -Mode, die Streckerschwingungen der S- und Mo-Atome innerhalb einer S-Mo-S Ebene beschreibt. Mit abnehmender Lagenzahl verschiebt sich die Position der E_{2g}^1 -Mode zu größeren *Raman shifts*. Mit ansteigender Lagenzahl entfernen sich also beide Moden bezüglich ihrer Positionen voneinander. Somit ergibt sich für eine einzelne Lage MoS₂ ein minimaler Abstand zwischen den Positionen beider Peaks im Ramansignal (ca. 19 cm^{-1}), welcher zur Identifizierung genutzt werden kann [170]. In Abbildung 5.1 ist ein typisches Ramanspektrum abgebildet, aus welchem ein Abstand von $18,95\text{ cm}^{-1}$ zwischen beiden Modenpositionen ermittelt werden konnte, so dass die Präsenz von SL MoS₂ bestätigt werden konnte.

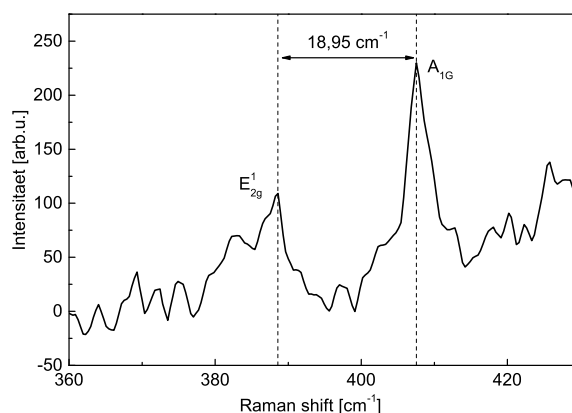


Abbildung 5.1.: Ramanspektrum auf einer SL MoS₂, aufgenommen mit einer Laseranregung bei 632 nm [171]. Über den Abstand der Moden, hier $18,95\text{ cm}^{-1}$, konnte bestätigt werden, dass es sich um SL MoS₂ handelt [170].

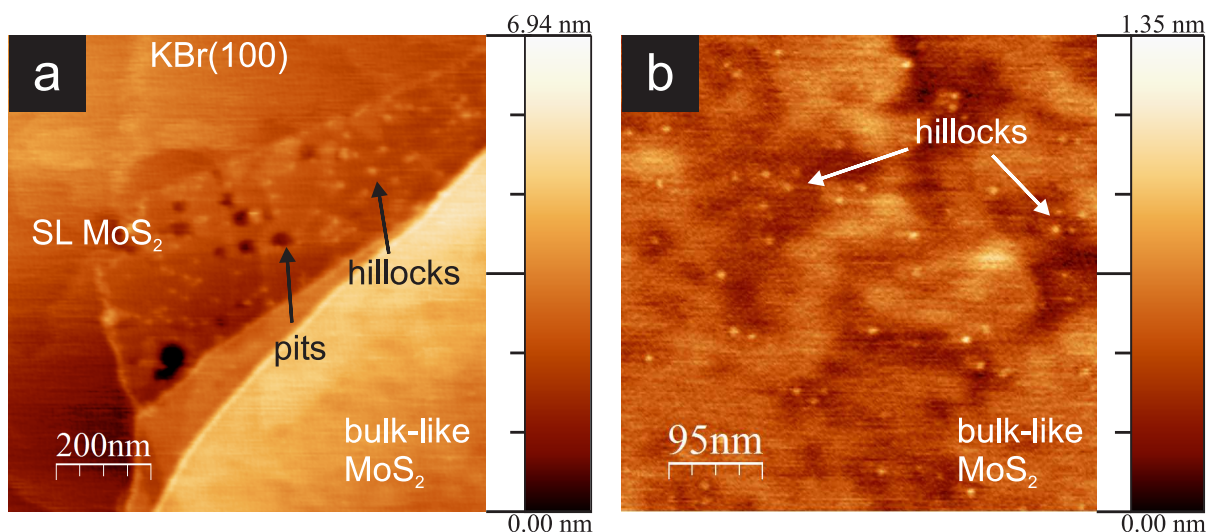


Abbildung 5.2.: Mit dem CAFM erfasste Topographieaufnahme einer MoS₂/KBr-Probe nach einer Bestrahlung mit Xe⁴⁰⁺ und $E_{\text{kin}} = 256$ keV. (a) zeigt SL MoS₂ und KBr, (b) ist eine vergrößerte Aufnahme von mehrlagigem (*bulk*) MoS₂. Die Einschlagsstellen der Ionen sind deutlich in Form von *hillocks* und *pits* auf SL MoS₂ zu erkennen. Auf *bulk* MoS₂ sind hingegen nur *hillocks* zu beobachten.

Die Bestrahlung der Proben erfolgte mit Xe³⁵⁺ und Xe⁴⁰⁺ bei $E_{\text{kin}} = 256$ keV = konstant und einer Fluenz von $5 \cdot 10^9$ Ionen/cm² für $q = 35$ bzw. $2 \cdot 10^{10}$ Ionen/cm² für $q = 40$. Anschließend wurden die Proben *ex situ* im *contact mode* des AFM untersucht, wobei FFM hier noch nicht benutzt wurde. Es wurden sowohl Vergleichsmessungen zwischen bestrahlten und unbestrahlten Flächen, als auch Vergleichsmessungen zwischen SL MoS₂ und hohen Lagen (*bulk* MoS₂) durchgeführt. Alle im Folgenden diskutierten Defekte waren nicht auf den zuvor untersuchten unbestrahlten Probenbereichen zu beobachten.

***Pits* und *hillocks* nach Bestrahlung mit Xe⁴⁰⁺**

Mit dem AFM konnten nach der Xe⁴⁰⁺-Bestrahlung die in Abbildung 5.2 abgebildeten Strukturen in der Topographie detektiert werden. Auf SL MoS₂ (a) konnten Vertiefungen (*pits*) und kleinere Hügel (*hillocks*) beobachtet werden. Auf *bulk* MoS₂ (b) konnten nur *hillocks* detektiert werden. Die Anzahl der *hillocks* auf *bulk* MoS₂ passt zu der Gesamtanzahl an Defekten auf SL MoS₂ und stimmt mit der eingestellten Fluenz der Bestrahlung überein. Demnach liegt die Effizienz für *hillock*-Erzeugung auf *bulk* MoS₂ bei eins. Die Effizienz auf SL MoS₂ liegt für *hillocks* bei 85% und für *pits* bei nur 15%. Somit hat auf SL MoS₂ jedes eingeschlagene Ion einen einzelnen Defekt (entweder *pit* oder *hillock*) erzeugt. Mit Hilfe von Linienprofilen in AFM-Aufnahmen und entsprechenden Gauss-Fits wurden die räumlichen Abmessungen der Defekte analysiert. In diesem Fall wurden Durchmesser d (*FWHM*) und Höhen h analysiert. Diese Größen schwanken statistisch um einen Mittelwert und können mit Hilfe von Histogrammen dargestellt werden. Ein erneuter Gauss-Fit des Histogramms ergibt die Mittelwerte der Defektanmessungen für jede Mes-

sung. Für die *hillocks* der Bestrahlung in Abbildung 5.2 ergeben sich $d = 14,5 \pm 0,1$ nm und $h = 0,77 \pm 0,03$ nm auf SL MoS₂ und $d = 8 \pm 0,1$ nm bzw. $h = 0,37 \pm 0,01$ nm auf *bulk* MoS₂. Für die *pits* in SL MoS₂ ergibt sich ein Durchmesser von $27,2 \pm 0,8$ nm in *Trace*- und $29,4 \pm 0,8$ nm in *Retrace*-Richtung. Die Tiefe der *pits* liegt im Bereich von 2-3 nm, wobei sich hier eine deutliche Abhängigkeit der Werte von der Scanrichtung (*Trace/Retrace*) zeigt. Genauere Daten für die *pits* folgen in den nächsten Absätzen aus einer genaueren Betrachtung der *contact mode*-Daten.

Eine Besonderheit des hier benutzten *contact mode* des AFM liegt in der in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Anfälligkeit bzw. Empfindlichkeit auf Reibungsänderungen der Oberfläche. So fielen während der AFM-Messungen deutliche Unterschiede im Kontrast der hin- (*Trace*) und rückführenden (*Retrace*) Scanrichtungen der Topographie auf. Wie in Abbildung 5.3 abgebildet, erscheinen die bereits erwähnten *hillocks* im *Retrace*-Signal (b) als dunkle Stellen, also als Vertiefungen. Das ist sowohl auf SL MoS₂ als auch auf *bulk* MoS₂ der Fall. Mit Hinblick auf die im AFM-Kapitel 4.3.1 erläuterten Zusammenhänge muss man hier von Defekten ausgehen, die möglicherweise eher Bereiche erhöhter Reibung darstellen als reine topographische Defekte (vgl. [138, 75, 156]). Dahingegen handelt es sich bei den erwähnten *pits* um eindeutige topographische Defekte, da sie sowohl im *Trace* (a) als auch im *Retrace* (b) Signal als Löcher erscheinen. Desweiteren kann in Abbildung 5.3c der Einfluss der Reibung anhand des Linienprofils abgelesen werden. Das Linienprofil zeigt *Trace*- und *Retrace*-Signal der Topographie über einen darunter skizzierten Bereich der Probe. Der Abstand Δz der beiden Signale wird durch reibungsinduzierten Beiträge zur Topographie bestimmt, die offensichtlich materialabhängig sind. Bei verschwindender Reibung sollten beide Signale zusammenfallen und die gleiche Höhe liefern. Wie bereits erwähnt, ließen sich die Beiträge durch die Benutzung des FFM entkoppeln (s. Abschnitt 4.3.1), was aber für dieses Material noch nicht angewandt wurde.

Aus den vergleichbaren Werten für Δz (siehe Abbildung 5.3c) auf KBr und im Bereich der *pits* auf der SL MoS₂ schließen wir darauf, dass es sich um dasselbe Material handelt. In beiden Bereichen herrschen ähnliche Reibungseigenschaften, für die Δz ein Maß ist. Im Bereich der *pits* befindet sich also Substrat, so dass echte Löcher die SL MoS₂ durchqueren bzw. sich darin befinden. Diese Annahme wird unterstützt durch die große Tiefe der *pits*, die zusätzlich belegt, dass die *pits* die KBr-Substratoberfläche unterschreiten. Berücksichtigt man die Beiträge der Reibung, die eine Verschiebung von *Trace* und *Retrace* um Δz verursachen, kann man die Tiefe der *pits* über den Mittelwert beider Signale zu ca. 2,6 nm abschätzen.

Hillocks nach Bestrahlung mit Xe³⁰⁺

Eine weitere Probe wurde mit Xe³⁵⁺ bestrahlt und anschließend sowohl mittels *contact mode* als auch mittels *tapping mode* untersucht. In Abbildung 5.4 ist ein Vergleich der beiden Messmodi auf SL MoS₂ abgebildet. Im Vergleich zu der Bestrahlung mit $q = 40$ fällt auf, dass keine *pits* auf SL MoS₂ zu beobachten sind. Desweiteren erscheinen (wie

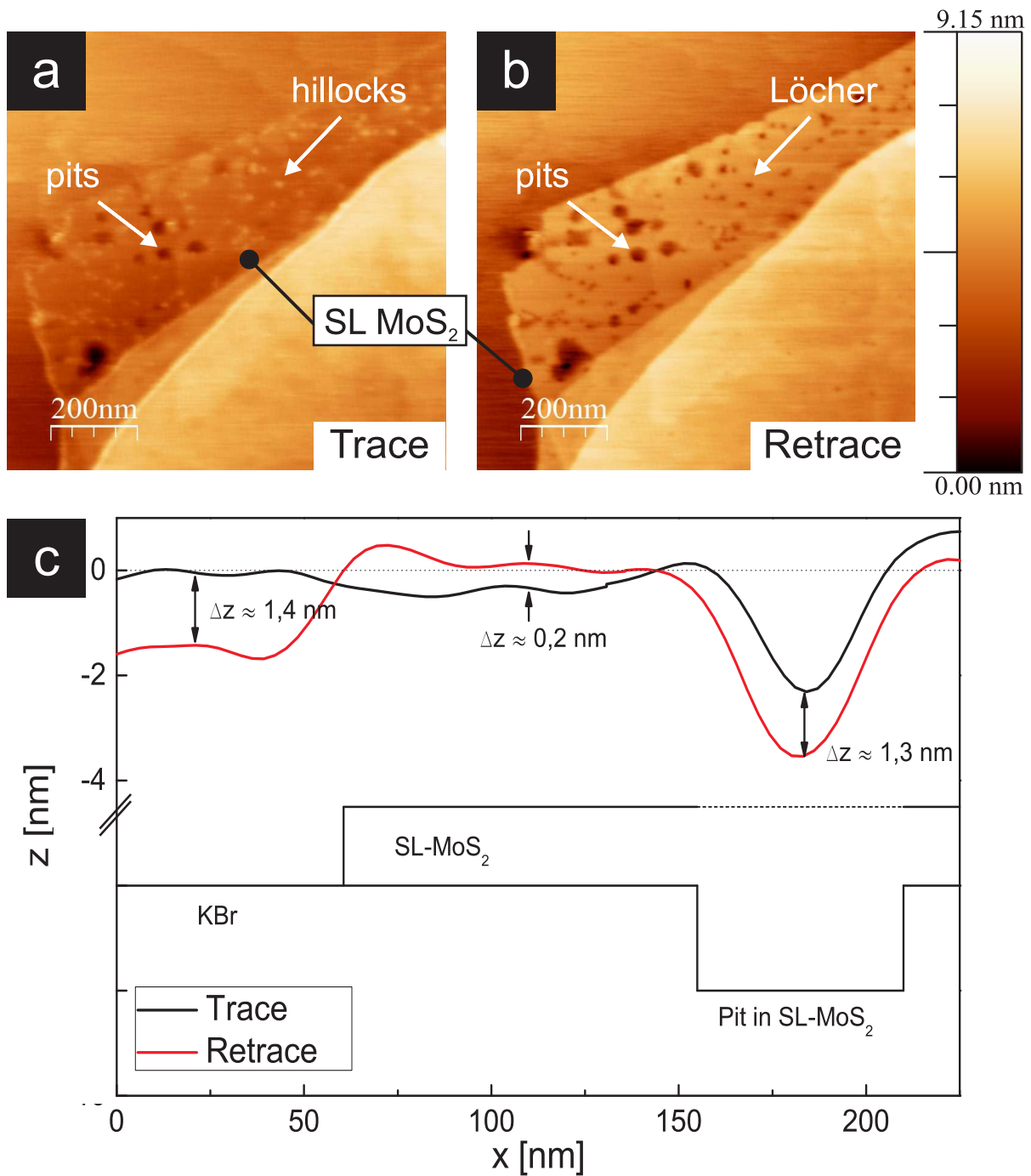


Abbildung 5.3.: Vergleich der *Trace*- (a) und *Retrace*-Signale (b) des AFM der bereits in Abbildung 5.2 abgebildeten Probe. In *Trace*-Richtung als *hillock* dargestellte Defekte, erscheinen in *Retrace*-Richtung als Löcher. In (c) ist ein Linienprofil der Signale entlang einer KBr/SL-MoS₂ Kante und über ein *pit* skizziert. Die durch Reibung verursachten Topographie-Unterschiede Δz zwischen *Trace*/*Retrace*-Signalen sind skizziert. Da die Werte von Δz auf KBr und im Bereich der *pits* auf SL MoS₂ vergleichbar sind, scheinen die *pits* bis in das KBr-Substrat durchzudringen.

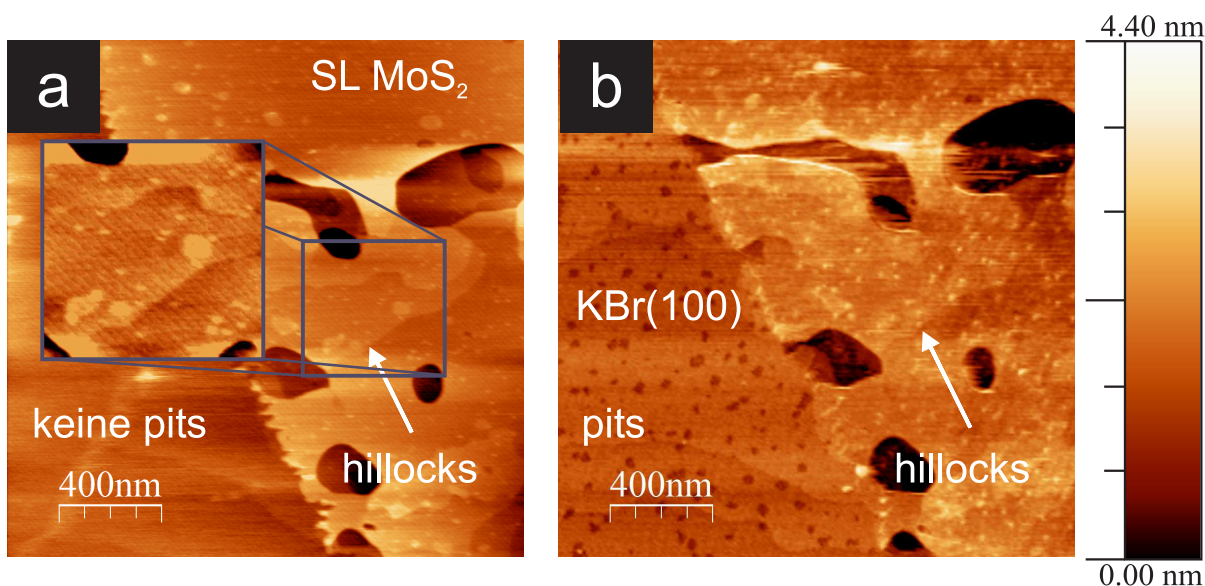


Abbildung 5.4.: Vergleich von *contact mode* (a) und *tapping mode* (b) auf SL MoS₂ nach Bestrahlung mit Xe³⁵⁺ und $E_{\text{kin}} = 256$ keV. In beiden Betriebsmodi des AFM sind HCl-induzierte *hillocks* auf SL MoS₂ zu erkennen, wohingegen die bekannten *pits* in KBr nur im *tapping mode* (b) zu erkennen sind und nicht in dieser Messung mittels *contact mode* (a).

auch nach der Xe⁴⁰⁺-Bestrahlung) die *hillocks* im *contact mode* (a) mit entgegengesetztem Kontrast für *Trace* und *Retrace*. Die zusätzliche Darstellung der Messung im *tapping mode* (b) zeigt *hillocks* auf SL MoS₂, die an denselben Positionen wie im *contact mode* abgebildet werden. Aufgrund dessen gehen wir davon aus, dass die beschriebenen *hillocks* tatsächlich topographisch sind und zusätzlich einen Bereich erhöhter Reibung darstellen. Mit Hinblick darauf ist es schwierig, einen Wert für die Höhe der *hillocks* anzugeben, da der Beitrag der Reibung hierzu nicht eindeutig abgeschätzt werden kann. Eine Durchführung der gleichen Auswertungsmethode wie nach der Xe⁴⁰⁺-Bestrahlung ergab für die *contact mode* Messung $d = 13,3 \pm 0,06$ nm und $h = 0,27 \pm 0,01$ nm. Der mittlere Durchmesser liegt also unterhalb dem für $q = 40$. Geht man davon aus, dass der Beitrag der Reibung im Topographie-Signal für Defekte beider Ladungszustände ungefähr gleich sei, ergäben sich *hillock*-Höhen, die nach Bestrahlung mit $q = 40$ größer sind als jene nach Bestrahlung mit $q = 35$.

Die zu Beginn dieses Abschnitts erwähnten *pits* in KBr (Substrat), welche als Indikator für eine gelungene Bestrahlung dienen sollten, sind in keiner *contact mode*-Aufnahme zu erkennen (vgl. Abbildungen 5.2 und 5.3). Erst im *tapping mode* (Abbildung 5.4) sind statistisch verteilte *pits* im KBr mit einem mittleren Durchmesser von $25,5 \pm 0,09$ nm und einer mittleren Tiefe von $0,85 \pm 0,01$ nm messbar. Extrapoliert man die bekannten Daten zu KBr-*pits* [83, 172] mit Rücksicht auf die in dieser Arbeit benutzten Parameter (E_{kin} und q), stimmt der hier ermittelte Durchmesser mit dem zu erwartenden überein. Die Tiefe der *pits* entspricht ungefähr zwei Atomlagen des KBr und ist damit doppelt so groß wie die von Heller *et al.* ermittelte Tiefe [172]. Dieser Unterschied mag in der hier verwendeten kinetischen Energie der Bestrahlung (256 keV) begründet sein. Heller *et al.*

verwendeten nur maximal $E_{\text{kin}} = 40$ keV, so dass angesichts der E_{kin} -Abhängigkeit des *thresholds* für die potentielle Energie in KBr [83, 172] (verringert sich für größere Werte von E_{kin}) ebenfalls tiefere *pits* bei zunehmender Geschwindigkeit denkbar sind.

Der Grund für das Fehlen der *pits* in KBr im *contact mode* ist nicht hinreichend geklärt. Die wahrscheinlichste Erklärung kann ein Messparameter bei der AFM-Messung sein, mit dessen Größe zwar MoS₂ in guter Qualität abgebildet wird, aber dafür KBr nicht richtig dargestellt wird. Dazu könnte beispielsweise eine zu große Kraft F_L führen, mit der auf die Probe gedrückt wird. Als Folge erscheint die reine KBr-Oberfläche verschmiert und unscharf (siehe Abbildungen 5.3 und 5.4), wohingegen MoS₂ und *bulk* MoS₂ scharf abgebildet werden.

Diskussion

Eine vollständige Beschreibung der Mechanismen, die zur Defektentstehung führen, ist wegen der wenigen Messdaten nur bedingt möglich. Die enorm schwierige Präparation von SL MoS₂ auf KBr und das Auffinden im optischen Mikroskop machen dieses System unattraktiv für zusätzliche Messungen. Dennoch lassen sich mit den vorliegenden Ergebnissen einige Aussagen über die Defekte und deren Erzeugung machen. Zum einen kann die bereits erwähnte Kombination aus topographischer Natur und erhöhter Reibung der *hillocks* gefolgert werden. Dies ergibt sich aus dem Vergleich der Messungen, durchgeführt im *contact mode* und im *tapping mode*. Zum anderen wurden *hillocks* nach Bestrahlung mit beiden hier benutzten q beobachtet, so dass ein eventueller *threshold* für die potentielle Energie noch niedriger liegt. Aus den mit q zunehmenden Durchmessern und vermutlich auch Höhen der *hillocks* lässt sich ein Trend vermuten, wonach eine höhere E_{pot} insgesamt größere *hillocks* erzeugt. Dieser Trend konnte schon für mehrere Materialien beobachtet werden (vgl. [173, 110, 75]). Dieses Verhalten wird unter Berücksichtigung konstanter E_{kin} auf die größere potentielle Energie zurückgeführt, die mit zunehmenden q für die Wechselwirkung mit der Oberfläche zur Verfügung steht. Wie in Kapitel 2 erläutert wurde, wird die potentielle Energie über eine Vielzahl von Prozessen bei der Annäherung des Ions an die Oberfläche in elektronische Anregungen transferiert. Dieser Prozess findet üblicherweise in einem kleinen Volumen der Probenoberfläche statt, welches auf einen Bereich von wenigen nm³ abgeschätzt wird. Bei der Relaxation bzw. Dissipation der erzeugten Energiedichte bilden sich Defektstrukturen aus, deren Entstehung üblicherweise mit den gängigen Modellen des *thermal spike* (TS), der *Coulomb Explosion* (CE) oder *defect mediated sputtering* (DS) erklärt werden. Welches Modell hier anzuwenden ist, kann wegen der geringen Zahl an Messungen nicht eindeutig bestimmt werden.

Dennoch lassen sich am ehesten alle beobachteten Ereignisse mit dem folgenden phänomenologischen Szenario kombinieren:

HCI treffen auf MoS₂ und erzeugen dort durch ihre potentielle Energie die beobachteten *hillocks*. Hierfür ist möglicherweise eine minimale E_{pot} nötig, was hier aber nicht in Form eines *thresholds* beobachtet wurde. Sofern das Ion nach dem Durchgang durch eine SL MoS₂ noch ausreichend Energie zur Verfügung hat, welche nicht in der SL abgegeben

wurde, kann es über den bekannten Prozess des DS im KBr-Substrat Atome herauslösen, so dass *pits* im KBr entstehen. Diese zerstäubten Atome können einerseits den *hillock* in der darüber liegenden SL verstärken (vgl. Abbildung 5.5, links). Andererseits können sie auch im Falle von hoher Sputterraterate/Zerstäubungsrate die bereits beschädigte SL an dieser Stelle zerstören (vgl. Abbildung 5.5, rechts). Dadurch würden die hier beobachteten Löcher erklärt werden, welche sich durch die SL hindurch im Substrat befinden. Es ist demzufolge denkbar, dass für diesen Prozess eine restliche potentielle Energie des Ions nach der Passage der SL nötig ist, woraus ein *threshold* für *pit*-Erzeugung hervorgeht. Aus den Daten zu HCI-induzierten *pits* in KBr [5, 172, 83] lässt sich extrapolieren, dass sich bei den hier verwendeten Geschwindigkeiten ($E_{\text{kin}} = 256 \text{ keV}$) nahezu für jede potentielle Energie effektiv *pits* durch DS erzeugen lassen. Im Falle einer genaueren Eingrenzung des in der hier vorliegenden Arbeit beobachteten *thresholds* (auf SL MoS_2/KBr) und mit Kenntnis des *thresholds* für *pit*-Erzeugung in KBr bei $E_{\text{kin}} = 256 \text{ keV}$ ließe sich eventuell abschätzen, wie viel Restenergie dem HCI nach Passage der SL MoS_2 verbleibt, um in KBr über DS *pits* zu erzeugen. Aufgrund des Mangels an Daten lässt sich hier lediglich abschätzen, dass der *threshold* für die hier beobachtete *pit*-Erzeugung in SL MoS_2/KBr vermutlich bei $q \approx 40$ liegt, da die Effizienz von 15% relativ gering ist. So ist denkbar, dass für höhere q in SL MoS_2 möglicherweise ausschließlich *pits* zu sehen wären, wohingegen auf *bulk* MoS_2 weiterhin *hillocks* entstehen würden.

Der beobachtete Größenunterschied zwischen den *hillocks* auf SL und denen auf *bulk* MoS_2 deutet auf einen lagenabhängigen Trend hin. Vermutlich lassen sich die veränderten Eigenschaften der SL im Vergleich zum *bulk*-Material als Erklärung heranziehen. So bildet sich für SL MoS_2 z.B. eine direkte Bandlücke aus [174, 140, 170]. Desweiteren kann es sich um ein grundsätzliches Phänomen handeln, das bei Schichtsystemen bzw. lamellaren Materialien auftritt. In der hier vorliegenden Arbeit wurde eine Verringerung der Defektgröße mit ansteigender Lagenzahl auch für Graphen beobachtet und klar reproduzierbar gemessen. Deshalb soll dieses Verhalten anhand der folgenden Daten für Graphen hinsichtlich eines möglichen Schichtsystem-Effektes diskutiert werden.

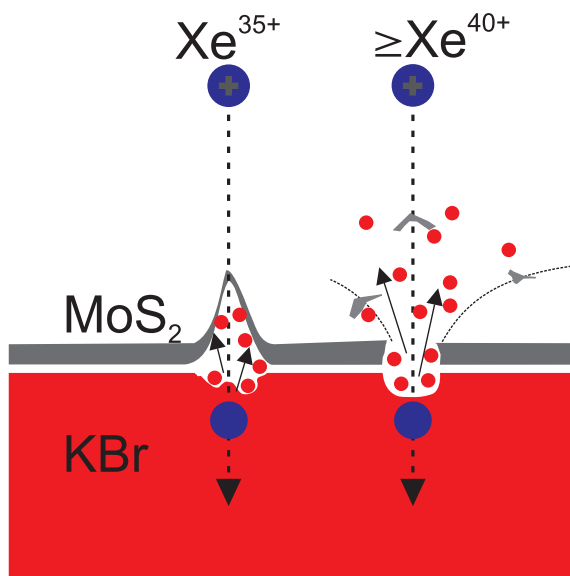


Abbildung 5.5.: Szenario der *pit*-Erzeugung durch hochgeladene Ionen. HCI-induzierte *hillocks* in MoS_2 entstehen für beide untersuchten Ladungszustände. Im Falle von $q = 35$ werden nach Passage der SL MoS_2 gar keine oder zu wenige KBr-Atome durch DS gesputtert, so dass der *hillock* nicht zerstört wird. Im Falle von $q \approx 40$ verbleibt nach Passage der SL MoS_2 so viel Restenergie im HCI, dass KBr-Atome effektiv gesputtert werden und diese die SL MoS_2 im Bereich des *hillocks* aufreißen.

5.2. Graphen

Durch die relativ einfache Herstellung von Graphen auf unterschiedlichen Substraten (siehe Abschnitt 4.1) war es in dieser Arbeit möglich, umfangreiche Messreihen hinsichtlich der Bestrahlung von Graphen mit hochgeladenen Ionen durchzuführen. Hierfür wurde hauptsächlich auf SiO₂ exfoliertes Graphen benutzt. Zusätzlich wurden Experimente mit Graphen auf CaF₂ und mit freistehendem Graphen zur Untersuchung unterschiedlicher Fragestellungen durchgeführt, welche im Detail innerhalb der entsprechenden Abschnitte erläutert werden. Es war im Rahmen dieser Arbeit möglich zu zeigen, dass Defekte in Graphen durch den Einschlag einzelner HCl erzeugt werden. Durch Variation der Einschlagsparameter konnten Unterschiede in den beobachteten Defekten herausgearbeitet werden, welche im Folgenden erläutert werden.

5.2.1. Graphen auf SiO₂

Bestrahlungen von SLG auf SiO₂ wurden für Ladungszustände zwischen $q = 24$ bis zu $q = 42$ und teilweise variierender E_{kin} durchgeführt. Über einen großen Ladungsbereich zwischen 28 und 42 wurde E_{kin} bei 260 keV konstant gehalten, so dass diese Messreihe die primäre Messreihe bildet, welche an geeigneten Stellen durch weitere Bestrahlungen mit unterschiedlicher E_{kin} ergänzt wurde. Einzelne Bestrahlungen zu diesen Messreihen (um $q = 30$) entstanden im Rahmen einer Strahlzeit an der Ionenstrahlanlage ARIBE, eingebettet im Forschungskomplex des Beschleunigers GANIL) in Caen, Frankreich. Für fast alle auf diese Weise bestrahlten Proben wurden mit Hilfe des *Friction Force Mode* (FFM, s. Abschnitt 4.3.1) Defekte in SLG gefunden, die in ihrer Erscheinung aufgrund einer Reibungskomponente den bereits diskutierten *hillocks* in SL MoS₂ (siehe Abschnitt 5.1) ähneln. Dennoch sind sie wegen einer fehlenden topographischen Komponente auf SLG signifikant unterschiedlich. Nähere Untersuchungen hinsichtlich der Natur der Defekte auf SLG werden in den anschließenden Kapiteln präsentiert. Im Zuge der Exfoliation der SLG-Proben stand auch immer benachbartes *few layer graphene* (FLG) zur Verfügung, welches ebenfalls für alle Bestrahlungen untersucht wurde.

Qualitatives FFM

In Abbildung 5.6 ist exemplarisch die Untersuchung einer mit $q = 38$ bestrahlten SLG-Probe mittels FFM abgebildet. In (f) ist in einer optischen Aufnahme die Position der folgenden FFM-Scans auf der Flocke markiert und zusätzlich sind die entsprechenden Ramanmessungen vor (rot) und nach der Bestrahlung (blau) abgebildet. Hierin ist nach der Bestrahlung ein *D*-Peak bei ca. 1323 cm^{-1} erkennbar, der die Erzeugung von Defekten belegt. Halbwertsbreiten (*FWHM*) der relevanten Peaks (vor der Bestrahlung) wurden zu $FWHM(G) = 14,6 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$ und $FWHM(2D) = 27,9 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt sowie das Verhältnis $I(2D)/I(G) \approx 4$, welche zusammen genommen eindeutige Belege für SLG sind [166, 165, 148, 147].

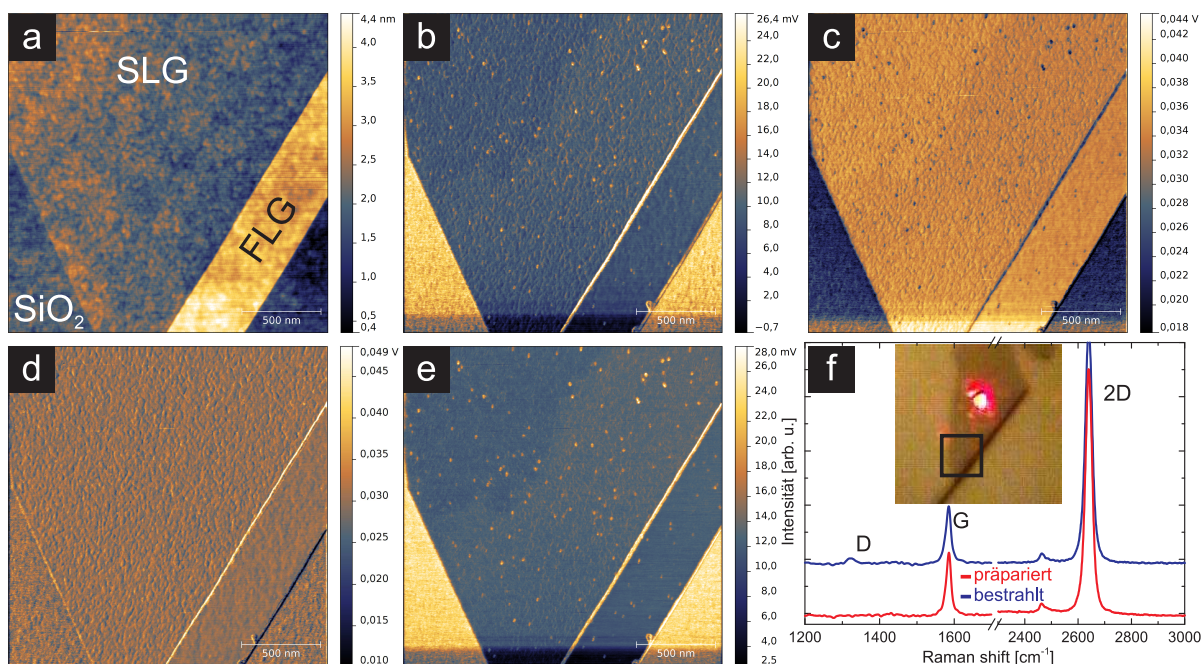


Abbildung 5.6.: FFM-Aufnahmen einer Graphen/SiO₂-Probe nach Bestrahlung mit Xe³⁸⁺ und $E_{\text{kin}} = 260$ keV. Die Topographie (a) wird zusammen mit *Friction Trace* (b) und *Friction Retrace* (c) direkt aus einer FFM-Messung ermittelt. Durch Addition von (b) und (c) lässt sich der durch die Topographie induzierte Reibungsbeitrag (d) darstellen. Die FFM-Map (e) ergibt sich aus der Öffnung $W_{\text{Tr-Ret}}$ der *Trace/Retrace*-Schleife und ist ein direktes Maß für die Reibung (s. Abschnitt 4.3.1). Eine Aufnahme mit dem opt. Mikroskop (f) zeigt die Flocke und die Position der FFM-Aufnahmen (Quadrat). Die dazugehörigen Ramanmessungen verifizieren das SLG und belegen, dass durch die Bestrahlung ein *D*-Peak entsteht (blau).

In Abbildung 5.6a, (b) und (c) sind die Topographie, *Friction Trace* und *Friction Retrace* abgebildet. Die Topographie zeigt SLG und einen erhöht dargestellten Streifen, der vermutlich 3-lagiges Graphen ist. Wie anhand des geringen Farbunterschiedes der Materialien zu erkennen ist, lässt sich SLG im gewöhnlichen CAFM teilweise nur über Kanten identifizieren. Weitaus einfacher ist die Darstellung der Reibung im FFM, die in deutlich unterschiedlichen Kontrasten in *Trace* (b) und *Retrace* (c) für SLG und SiO₂ resultiert. Wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, lässt sich aus der Öffnung der *Trace/Retrace*-Schleife, $W_{\text{Tr-Ret}}$, die Reibungskraft bestimmen und der topographisch induzierte Reibungsbeitrag herausrechnen. In diesem Fall ergibt sich das in (e) dargestellte Reibungsbild, auch FFM-Map genannt. Umgekehrt lässt sich über Addition der *Trace*- und *Retrace*-Signale die durch die Topographie induzierte Reibung darstellen (d). Diese ist hauptsächlich durch Stufenkanten oder andere Übergänge bestimmt. Während in der Topographie (a) keine Defekte identifiziert werden können, sind sie sehr deutlich in den jeweiligen Reibungsbildern mit unterschiedlichem Kontrast zu erkennen (hell in b, dunkel in c). Dieses Verhalten ist typisch für Bereiche erhöhter Reibung. Durch die FFM-Map (e) ist diese Charakteristik deutlich zu erkennen. Wo SiO₂ eine sehr hohe Reibung aufweist, hat SLG eine bekanntermaßen eher kleinere Reibung [158] und die Defekte wiederum eine gegenüber SLG erhöhte Reibung. Der Vergleich mit dem Summensignal aus *Trace*

und *Retrace* in (d) belegt unter anderem, dass es sich bei den Defekten ausschließlich um Reibungs-Defekte handelt und nicht um topographische Defekte. Diese würden zum einen in (a) zu sehen sein und zum anderen besonders in (d). In dieser Darstellung (d) sind ausschließlich Strukturen abgebildet, die eine Torsion des *Cantilevers* bewirken, wie z.B. Stufenkanten, so dass auch eventuell vorhandene, durch HCI erzeugte, topographische Veränderungen dargestellt werden müssten. Anhand der FFM-Map (e) lässt sich qualitativ die Reibung auf SLG, SiO₂ und den Defekten bestimmen, da die ausgegebene Spannung der Photodiode (zur Detektion der Laserreflexion im AFM) linear mit der Reibung skaliert.

Mit Hilfe eines Histogramms der FFM-Map (Abbildung 5.7a) lassen sich die Schwerpunkte der Reibung im Bild sichtbar machen, die in diesem Fall mit Graphen bei ca. 11,1 mV und SiO₂ bei ca. 23 mV liegen. Somit bewirkt SiO₂ eine ca. doppelt so starke Reibung wie SLG, woraus sich qualitativ ein Verhältnis der Reibungskoeffizienten bestimmen lässt: $\mu_{\text{SLG}} \approx 0,48 \cdot \mu_{\text{SiO}_2}$. Aufgrund des geringen Flächenanteils, der von den Defekten in der FFM-Map eingenommen wird (s. Abbildung 5.6e), sind deren Beiträge nicht direkt im Histogramm zu sehen. Um die Reibung der erzeugten Defekte mit μ_{SLG} zu vergleichen, wurden Linienprofile über ca. 100 Defekte aus der FFM-Map entnommen und hinsichtlich ihrer Reibung (im FFM-Bild als Spannung) mittels Gauss-Fits analysiert. Es ergibt sich eine Verteilung, die statistisch um einen Mittelwert schwankt und als Histogramm in Abbildung 5.7b dargestellt werden kann. Der Mittelwert dieser Verteilung liegt bei 6,1 mV. Hinzu muss der Untergrund (in diesem Fall die Reibung auf SLG) von 11,1 mV eingerechnet werden, so dass sich für die Defekte der mittlere Wert von 17,2 mV ergibt. Im Vergleich zu SLG herrscht auf den Defekten also ein mittlerer Reibungskoeffizient von $\mu_{\text{Defekt}} \approx 1,55 \cdot \mu_{\text{SLG}}$. In der Literatur kann für SiO₂ der Wert $\mu_{\text{SiO}_2} \approx 0,3$ gefunden werden [175]. Benutzt man diesen als Referenz, ergeben sich $\mu_{\text{SLG}} \approx 0,14$ und $\mu_{\text{Defekt}} \approx 0,22$. Literaturwerte auf SLG liegen bis auf wenige Ausnahmen nur qualitativ vor und variieren je nach Präparationsmethode und Substrat zwischen $\mu_{\text{SLG}} \approx 0,12$ und 0,22 [176].

In der FFM-Map (s. Abbildung 5.6e) lässt sich außerdem der bereits erwähnte Trend ablesen, dass der Reibungskoeffizient μ von Graphen bzw. Schichtsystemen mit zunehmender Lagenzahl abnimmt [170]. Die Reibung auf dem schmalen Streifen mehrlagigen Graphens ist kleiner als die auf SLG, was durch dunklere Farbe dargestellt wird. Desweiteren können unterschiedliche Reibungseigenschaften innerhalb des SLG beobachtet werden, welche teilweise großflächige Domänen bilden. Diese könnten auf unterschiedliche Auflageeigenschaften des SLG auf dem Substrat zurückgeführt werden, welche zu Welligkeiten führen [159]. So kann es je nach Wechselwirkung mit dem Substrat zu unterschiedlichen Reibungseigenschaften kommen. Dennoch ist es ebenso denkbar, dass größere Bereiche unterschiedlicher Reibung innerhalb einer Graphenlage durch Wasserfilme bzw. interkaliertes Wasser entstehen.

Es ist anzumerken, dass während der gesamten Messungen auf diesem Probensystem keine durch HCI erzeugten Schäden im SiO₂ (weder mit konventionellem CAFM, noch mit FFM) beobachtet werden konnten. Im direkten Vergleich mit einer Arbeit zu HCI-Bestrahlung von SiO₂ [177] kann als Erklärung für das Ausbleiben von Defekten

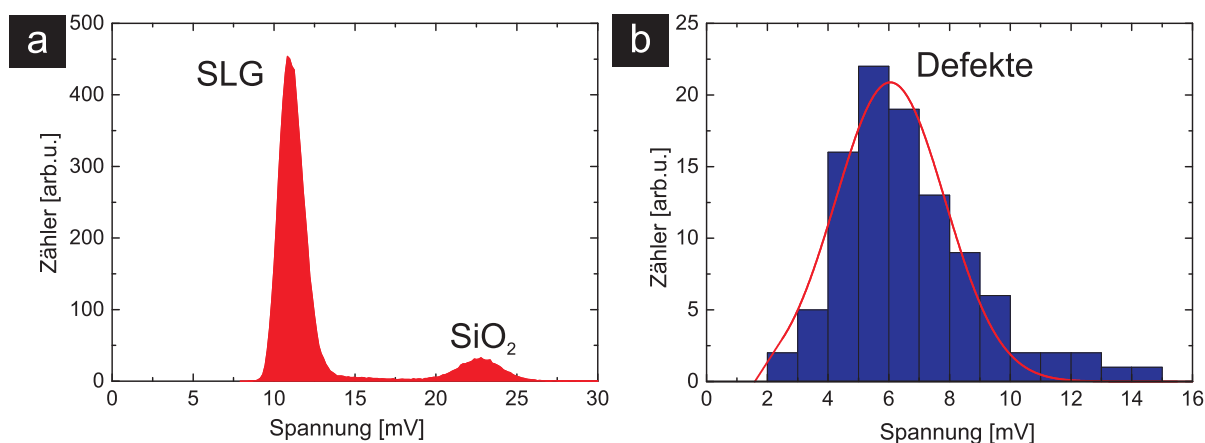


Abbildung 5.7.: (a) Aus dem FFM-Bild (Abbildung 5.6e) extrahiertes Histogramm der Reibung (dargestellt als Spannung der Photodiode). Die beiden Hauptanteile des FFM-Bildes bestehen aus SLG und SiO₂. (b) Aus demselben FFM-Bild analysierte Verteilung der Reibung der Defekte auf SLG, bestimmt für ca. 100 Defekte und dargestellt als Histogramm. Der Schwerpunkt der Verteilung liegt bei ca. 6,1 mV (zusätzlich zu dem Reibungsuntergrund durch SLG).

nur der Unterschied in den Materialien herangezogen werden. Während in dieser Arbeit ausschließlich natives SiO₂ auf Si verwendet wurde, wurden in der genannten Arbeit speziell gefertigte Einkristalle bestrahlt. Somit liegt es nahe, die Defekterzeugung in SiO₂ mit Kristallinität bzw. Symmetrieeigenschaften in Verbindung zu bringen, ähnlich wie bei anderen kristallinen Dielektrika [136, 178, 77]. Die Rauigkeit der hier verwendeten amorphen SiO₂/Si-Proben wurde aus den AFM-Messungen zu 0,65 nm bestimmt. Falls Defekte in amorphen SiO₂-Proben entstanden sind, besitzen sie Abmessungen kleiner als diese Rauigkeit. Ungeachtet dessen, liefert das „Fehlen“ von Defekten in SiO₂ eindeutige Beweise dafür, dass die in der hier vorliegenden Arbeit beobachteten Defekte direkt in der Graphenschicht und nicht durch eventuell abgetragenes Material im Substrat entstehen.

Durchmesseranalyse der Defekte und Datenbearbeitung

Neben der vorangegangenen, phänomenologischen Betrachtungsweise der Reibung wurden in erster Linie die Durchmesser d der auf SLG und FLG erzeugten Defekte quantitativ analysiert. Hierfür wurden Linienprofile der Defekte aus den FFM-Bildern extrahiert. Jedes Profil wurde mit einer Gauss-Kurve angepasst. Die ermittelten Halbwertsbreiten ($FWHM$) jedes Linienprofils wurden in Histogrammen zusammengefasst, so dass für jede Probe eine Verteilung an Defektdurchmessern vorlag. Jedes dieser Histogramme setzt sich aus ca. 100 Werten zusammen. Der Schwerpunkt eines Histogramms gibt also den mittleren Durchmesser d der durch eine bestimmte Bestrahlung erzeugten Defekte an. Beispielhaft sind in Abbildung 5.8 zwei Histogramme für unterschiedlich bestrahlte Proben abgebildet, (a) $q = 30$ und (b) $q = 40$ (jeweils bei $E_{\text{kin}} = 260$ keV). Diese Methode wurde für alle bestrahlten Proben durchgeführt, so dass jeweils eine Durchmesserverteilung ($FWHM$) in Form eines Histogramms vorlag.

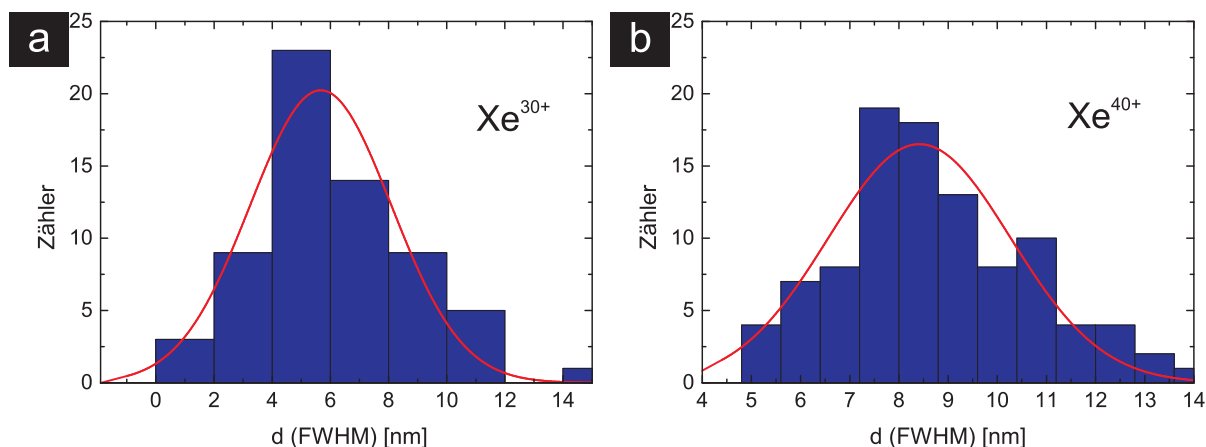


Abbildung 5.8.: Histogramme der mittels Linienprofilen und Gauss-Anpassungen ermittelten Defektdurchmesser auf SLG nach Bestrahlung mit $q = 30$ (a) und $q = 40$ (b) bei $E_{\text{kin}} = 260$ keV. Die Durchmesser der Defekte auf jeder Probe schwanken statistisch um einen Mittelwert. Nach Bestrahlung mit $q = 40$ ergibt sich ein größerer Wert für den Schwerpunkt der Verteilung als nach Bestrahlung mit $q = 30$.

Nun gibt es mehrere Möglichkeiten, aus einem Histogramm einen mittleren Durchmesser zu extrahieren. In diesem Fall entschieden wir uns für die Auswertung mittels einer Gaußkurve über das Histogramm (rot, Abbildung 5.8), dessen Schwerpunkt den mittleren Defektdurchmesser d bildet. Aufgrund der teilweise starken Streuung der Datenpunkte innerhalb eines Histogramms und der drastisch abweichenden einzelnen Datenpunkte (teilweise auch durch unbrauchbare Linienprofile), entschieden wir uns gegen eine einfache statistische Mittelung der Datenpunkte. Stark abweichende, einzelne Datenpunkte würden hier genauso ins Gewicht fallen, wie alle anderen, und dadurch kein aussagekräftiges Ergebnis liefern. Eine alternative Methode würde beispielsweise auch über den Median bzw. Zentralwert des Histogramms möglich sein, da stark abweichende Datenpunkte weniger ins Gewicht fallen. Stichprobenartige Vergleiche zwischen Durchmessern, ermittelt mit dem Median und über Gaussprofile der Histogramme ergaben gute Übereinstimmungen. Speziell für die in Abbildung 5.8 abgebildeten Histogramme wäre auch eine Auswertung über den statistischen Mittelwert möglich, da hier wenige stark streuende Datenpunkte vorhanden sind. Für eine Vielzahl von auszuwertenden Histogrammen, welche teilweise stark und teilweise wenig streuende Daten aufweisen, liefert die hier benutzte Anpassung über Gaussprofile brauchbare Ergebnisse. Im Folgenden ist daher mit dem Durchmesser d immer der durch die hier präsentierte Methode ermittelte, mittlere Durchmesser der Defekte gemeint.

Ein Vergleich der Histogramme in Abbildung 5.8 für zwei unterschiedliche Ladungszustände lässt vermuten, dass der Defektdurchmesser von der potentiellen Energie bzw. von q abhängt. Im Laufe der Messungen stellte sich aber heraus, dass die Daten nicht reproduzierbar waren bzw. die ermittelten Durchmesser auf derselben Probe von Messung zu Messung unterschiedlich waren. Diese Messunsicherheit entsteht durch die Benutzung mehrerer AFM-Spitzen, welche produktionsbedingt alle leicht unterschiedlich sind. Für die folgende Messreihe (siehe Seite 101) wurden bis zu 50 unterschiedliche Spitzen ver-

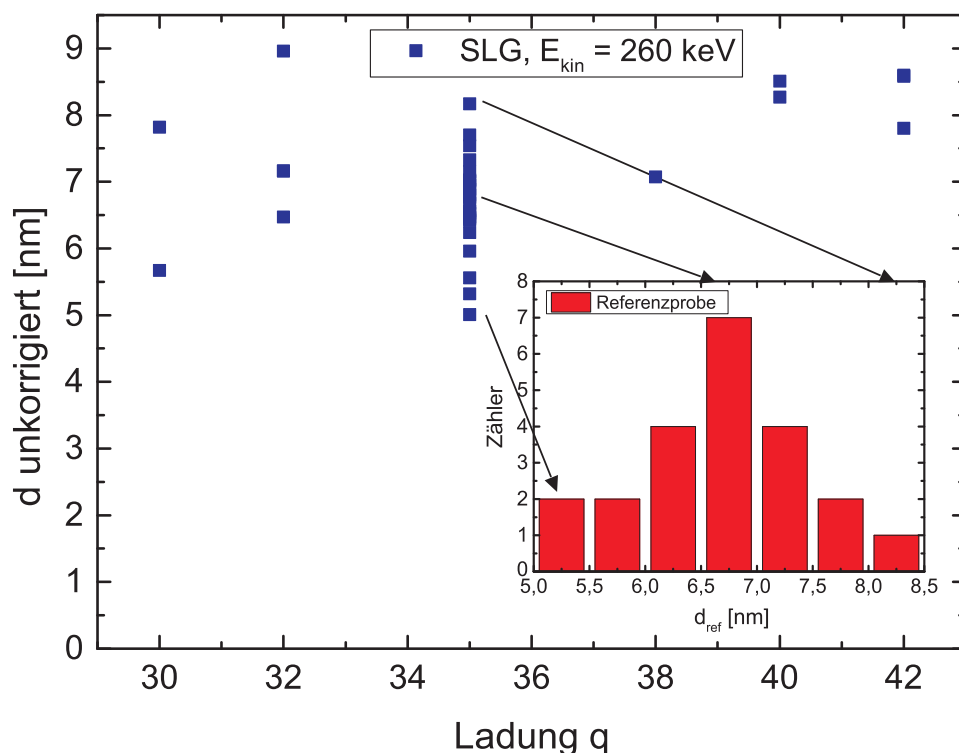


Abbildung 5.9.: Unkorrigierte Defektdurchmesser auf SLG (für teilweise wiederholt gemessene Proben) nach Bestrahlungen mit q bei konstanter kinetischer Energie ($E_{\text{kin}} = 260$ keV). Im Inset sind die Daten der Defektdurchmesser d_{ref} auf der Referenzprobe für zahlreiche Messungen angegeben, welche stark streuen und die Spitzenabhängigkeit widerspiegeln.

wendet. Um Fehler in den Defektgrößen bei den FFM-Messungen durch Spitzeneffekte zu vermeiden (da sich zusätzlich besonders im CAFM Spitzen nach wenigen Messungen verändern können) wurde eine Referenzmethode benutzt. Nach jedem Spitzenwechsel wurde auf der Referenzprobe die Güte der Spitze kontrolliert. Anschließend wurden nur zwei Messungen mit dieser Spitze durchgeführt, jeweils auf SLG und auf FLG der aktuell zu untersuchenden Probe. Danach wurde erneut eine Messung der Referenzprobe durchgeführt und bei brauchbarer Spitze die nächste Probe vermessen. Die Durchmesser der Defekte wurden sowohl auf SLG, FLG als auch auf der Referenzprobe mit oben beschriebener Methode ermittelt. In Abbildung 5.9 sind die (noch unkorrigierten) Rohdaten der Defektdurchmesser auf SLG nach unterschiedlichen Bestrahlungen dargestellt. Mehrfachdaten bei einem festen q wurden auf derselben Probe ermittelt, aber mit unterschiedlichen AFM-Spitzen gemessen. Die starke, durch unterschiedliche Spitzen verursachte Streuung ist für $q = 35$ deutlich zu erkennen. Für diese Probe wurden die meisten Messungen durchgeführt, da es sich um die für die Spitzenkalibrierung verwendete Referenzprobe handelt. Auf dieser wurden vor jeder neuen Messung einer Probe die Defekte vermessen und anschließend wurde der mittlere Durchmesser d_{ref} ermittelt. Im Inset sind diese statistisch verteilten Werte für d_{ref} als Histogramm dargestellt, woraus erneut der Effekt der verwendeten Spitze auf die resultierenden Daten deutlich wird.

Abbildung 5.9 soll verdeutlichen, dass eine Minimierung des durch verschiedene Spit-

zen verursachten Fehlers in der Durchmesseranalyse notwendig ist. Durch Skalierung aller Werte auf einen festen Referenzwert d_{ref} , ergeben sich nach jeder Referenzmessung Korrekturfaktoren für die verwendete Spitze. Diese wurden herangezogen, um die ermittelten Durchmesser für SLG und FLG auf jeder Probe anzupassen (siehe nächster Abschnitt). Die Fehler ergeben sich aus jeweils drei einzelnen Fehlern, die aus der Gaussanpassung des Histogramms entstehen:

- Fehler des Durchmessers der aktuellen Probe
- Fehler des Durchmessers auf der Referenzprobe d_{ref} für die aktuell verwendete Spitze
- Fehler des Durchmessers auf der Referenzprobe, auf welchen alle Referenzdaten skaliert wurden

Auf der Referenzprobe (SLG, $q = 35$, $E_{\text{kin}} = 260$ keV) besteht der Fehler dahingegen nur aus dem Wert einer einzigen Gaussanpassung. Desweiteren muss angemerkt werden, dass die im Folgenden präsentierten Durchmesser trotz der verwendeten Referenzmethode nicht die „realen“ Durchmesser darstellen, sondern immer noch aus einer mathematischen Faltung der Spitzenabmessungen mit den echten Durchmessern resultieren.

Defektdurchmesser und deren Abhängigkeit von E_{pot} und E_{kin}

Das Ergebnis der zuvor präsentierten Durchmesseranalyse und -korrektur (siehe Seite 98) ist in Abbildung 5.10 für SLG (a) und FLG (b) abhängig von Bestrahlungsparametern (E_{pot} und E_{kin}) abgebildet. Zur besseren Einordnung sind die entsprechenden Werte für q im oberen Bereich der Diagramme markiert.

Zunächst sollen die Durchmesser auf SLG anhand der primären Messreihe bei $E_{\text{kin}} = 260$ keV behandelt werden. Nachdem aus Abbildung 5.9 bereits eine Tendenz zu erkennen ist, konnte durch die Korrektur der Daten festgestellt werden, dass der Durchmesser der durch HCI erzeugten Defekte mit E_{pot} steigt. Eine lineare Anpassung veranschaulicht dieses Verhalten und liefert eine Steigung von 0,084 nm/keV. Interessanterweise bildet sich unterhalb $q = 30$ ein threshold E_{pth} für die potentielle Energie, so dass unterhalb dieses Wertes keine Defekte mehr beobachtet werden konnten. So kann der threshold für diese Messreihe ($E_{\text{kin}} = 260$ keV) auf $12 \text{ keV} \lesssim E_{\text{pth}} \lesssim 15,4 \text{ keV}$ (E_{pot} für $q = 28$ bzw. $q = 30$) eingegrenzt werden. Um den Bereich um E_{pth} genauer zu untersuchen, wurden für $q = 30$ die Geschwindigkeiten bzw. E_{kin} der einfallenden HCI variiert. Als Folge davon konnte eine starke Abhängigkeit der Durchmesser von E_{kin} beobachtet werden. Eine Verringerung von E_{kin} führt zu einer Vergrößerung von d und umgekehrt (siehe $q = 30$). Darüber hinaus führt eine Verringerung von E_{kin} bis zu einem Verschwinden der beobachteten Defekte, wie bei $q = 30$ mit $E_{\text{kin}} = 450$ keV zu erkennen ist. Hierdurch ergaben sich klare Anzeichen auf eine E_{kin} -Abhängigkeit von E_{pth} , so dass dieser sich als $E_{\text{pth}}(E_{\text{kin}})$ schreiben lässt. Eine weitere Messung für $q = 28$ (eigentlich unterhalb E_{pth} (260 keV)) wurde mit verringerter Geschwindigkeit durchgeführt ($E_{\text{kin}} = 150$ keV). Überraschenderweise konnten hierfür Defekte beobachtet werden, deren Durchmesser zudem verhältnismäßig groß waren.

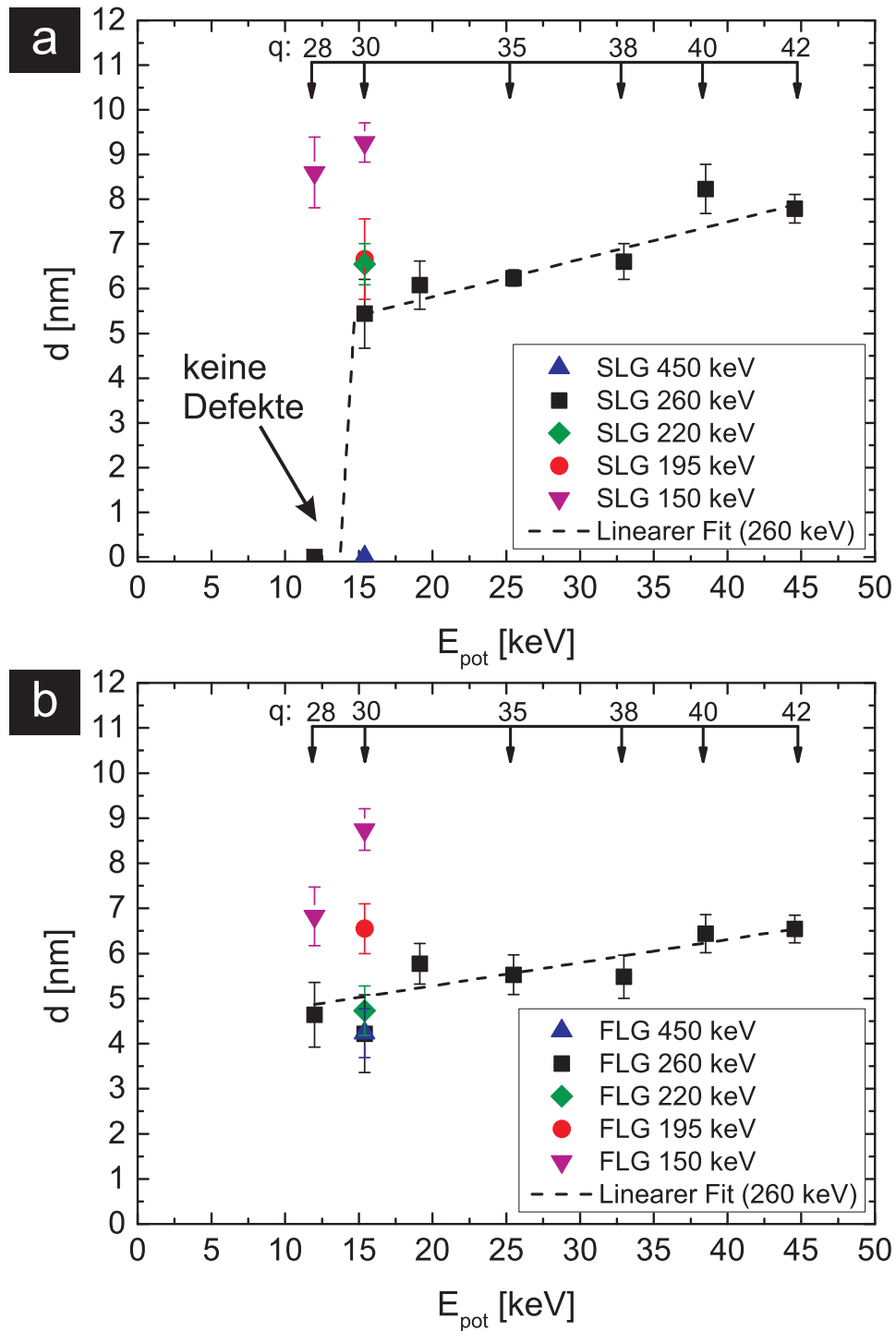


Abbildung 5.10.: Auswertung der Defektdurchmesser d auf SLG (a) und FLG (b) abhängig von E_{pot} bei $E_{\text{kin}} = 260$ keV. Für einzelne q wurde zusätzlich E_{kin} variiert. Für Datenpunkte mit $d = 0$ auf SLG konnten keine Defekte nachgewiesen werden. Somit lässt sich ein *threshold*, E_{pth} , für die Defekterzeugung ermitteln, welcher für $E_{\text{kin}} = 260$ keV zwischen 12 keV ($q = 28$) und 15,4 keV ($q = 30$) liegt.

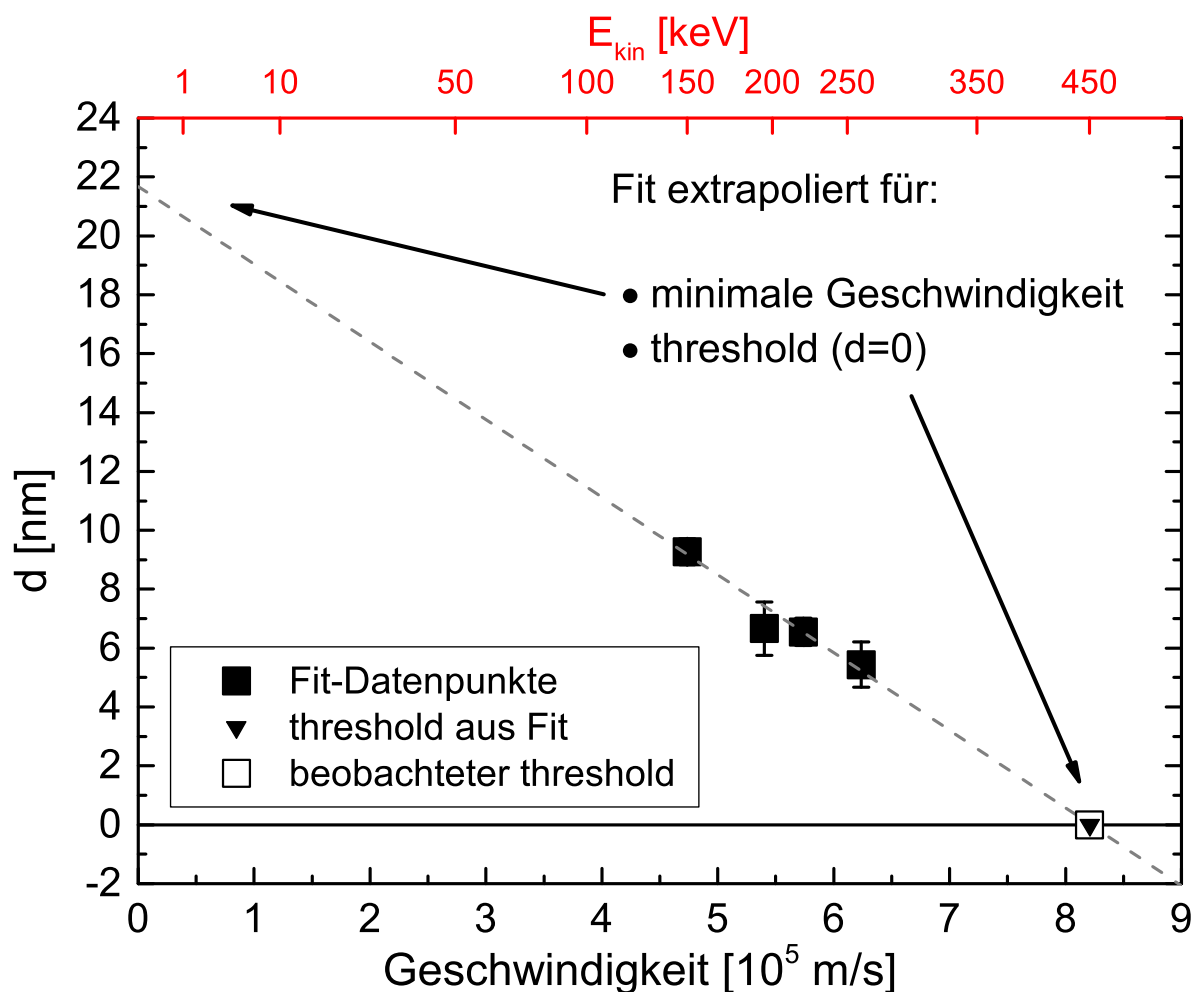


Abbildung 5.11.: Auftragung der Daten von d aus Abbildung 5.10 für $q = 30$ auf SLG als Funktion der umgerechneten Geschwindigkeit v der HCI. Die Daten für $d > 0$ wurden mit einem linearen Fit angepasst. Der Nulldurchgang dieser Geraden liegt zufällig im Bereich der beobachteten *threshold*-Geschwindigkeit. Die obere Achse zeigt die zur Bestrahlung eingestellten E_{kin} -Werte.

Folglich verschiebt sich E_{pth} mit ansteigendem E_{kin} zu größeren Werten (450 keV, keine Defekte bei $q = 30$) und mit abnehmender E_{kin} zu niedrigeren Werten (150 keV, Defekte schon bei $q = 28$). Ebenso ist durch die beiden Datenpunkte bei $E_{\text{kin}} = 150$ keV zu vermuten, dass eine Fortsetzung dieser Messreihe zu höheren q insgesamt größere d erzeugen würde als die Messreihe bei $E_{\text{kin}} = 260$ keV. Dieses q/E_{kin} -Verhältnis liegt aber zur Zeit nicht im Arbeitsbereich der Ionenstrahlanlage (siehe Abschnitt 3.7).

Ein sehr ähnliches Verhalten von d bei unterschiedlichen E_{pot} konnte für FLG (Abbildung 5.10b) beobachtet werden, da auch hier d mit E_{pot} ansteigt. An der linearen Anpassung ist aber zu erkennen, dass die Steigung mit 0,051 nm/keV geringer ist als bei SLG. Insgesamt sind die Durchmesser auf FLG unter gleicher Bestrahlung ($q = \text{konst.}$, $E_{\text{kin}} = \text{konst.}$) immer kleiner als die auf SLG. Dieses Verhalten konnte ansatzweise auch schon bei den Bestrahlungen von SL MoS₂ (siehe Abschnitt 5.1) beobachtet werden und

ist möglicherweise auf den lamellaren Charakter der Proben zurückzuführen. Ein großer Unterschied zwischen den Daten von d auf SLG und FLG ist das Fehlen eines *thresholds* auf FLG. Hier konnten für jede untersuchte q/E_{kin} -Kombination Defekte beobachtet werden, die eindeutig durch HCI-Einschläge erzeugt wurden. Dieses Verhalten deckt sich mit Ergebnissen auf HOPG von Ritter *et al.* [138, 7], worin über einen großen Energiebereich (Ar^{9+} bis Bi^{62+}) Defekte identifiziert werden konnten. Daten aus der jüngsten Veröffentlichung [7], gemessen mit kalibrierten Spitzen, tendieren ebenfalls zu einer Abhängigkeit der Defektdurchmesser von E_{pot} . Diese sind aber nicht durchgehend systematisch für konstante Werte von E_{kin} (oder auch konstante Werte von E_{pot}) untersucht worden, so dass eine Vergleichbarkeit mit den Durchmessern dieser Arbeit nicht möglich ist.

Die Abhängigkeit der Defektdurchmesser auf FLG von E_{kin} ist qualitativ dieselbe wie auf SLG, d.h. je kleiner E_{kin} desto größer d . Ebenso ist die Erscheinung der Defekte im FFM-Signal in Form von lokalen Bereichen erhöhter Reibung auf allen beobachteten Graphenlagen gleich. Somit gehen wir davon aus, dass es sich um dieselbe Defektart handelt. Dennoch lässt sich aufgrund der Beobachtung von *thresholds* auf SLG und dem „Fehlen“ eines *thresholds* auf FLG ein deutlicher Unterschied verzeichnen, welcher Hinweise auf einen unterschiedlichen Defektmechanismus liefern könnte.

Diskussion der Ergebnisse

Die beschriebene starke Abhängigkeit der Defektdurchmesser von E_{kin} ist eine besondere Auffälligkeit, da sie in diesem Ausmaß bisher auf keinem mit HCI bestrahlten Material beobachtet wurde. Eine Auftragung von d auf SLG gegen die Geschwindigkeit v der HCI bei festem $q = 30$ verdeutlicht das überraschende Verhalten, da sich eine nahezu lineare Abhängigkeit ergibt (siehe Abbildung 5.11). Hieraus kann geschlossen werden, dass die Flugzeit der HCI entscheidend zur Defekterzeugung beiträgt bzw. diese neben der potentiellen Energie beeinflusst. Eine Ausgleichsgerade wurde für die vier Datenpunkte mit $d > 0$ erzeugt, da der beobachtete Wert bei $E_{\text{kin}} = 450$ keV und $d = 0$ (keine erzeugten Defekte) nicht zwingend ein *threshold* sein muss. Eine Extrapolation des linearen Fits fällt dennoch überraschenderweise sehr genau in den Datenpunkt bei $E_{\text{kin}} = 450$ keV. Somit lässt sich hier zusätzlich ein *threshold* für E_{kin} bei $q = 30$ bestimmen zu $E_{\text{kth}}(q = 30) \approx 450$ keV. Eine Extrapolation zu kleinen Geschwindigkeiten lässt theoretisch Defektdurchmesser > 20 nm erwarten, wobei die durch die Spiegelladung limitierte untere Grenzggeschwindigkeit der einfallenden HCI beachtet werden muss (siehe Seite 17). Folglich ist hier möglicherweise in Richtung sehr kleiner Einfallgeschwindigkeiten der HCI eine Sättigung der induzierten Defektdurchmesser zu erwarten.

Da die Erzeugung von Defekten in SLG sowohl von E_{kin} als auch E_{pot} abhängt und deren *thresholds* miteinander verknüpft sind, lohnt sich eine Auftragung der beobachteten Defektereignisse als Abhängige von beiden Energien, als so genanntes „Phasendiagramm“. Phasendiagramme für die Defekterzeugung in Materialien durch HCI wurden erstmals für das Material KBr [83] eingeführt und schaffen Übersichtlichkeit bei der Darstellung von $E_{\text{pot}}/E_{\text{kin}}$ -abhängigen *thresholds*. Auf den Achsen eines solchen Diagramms stehen jeweils E_{kin} und E_{pot} . Ausgefüllte Symbole repräsentieren die Beobachtung eines

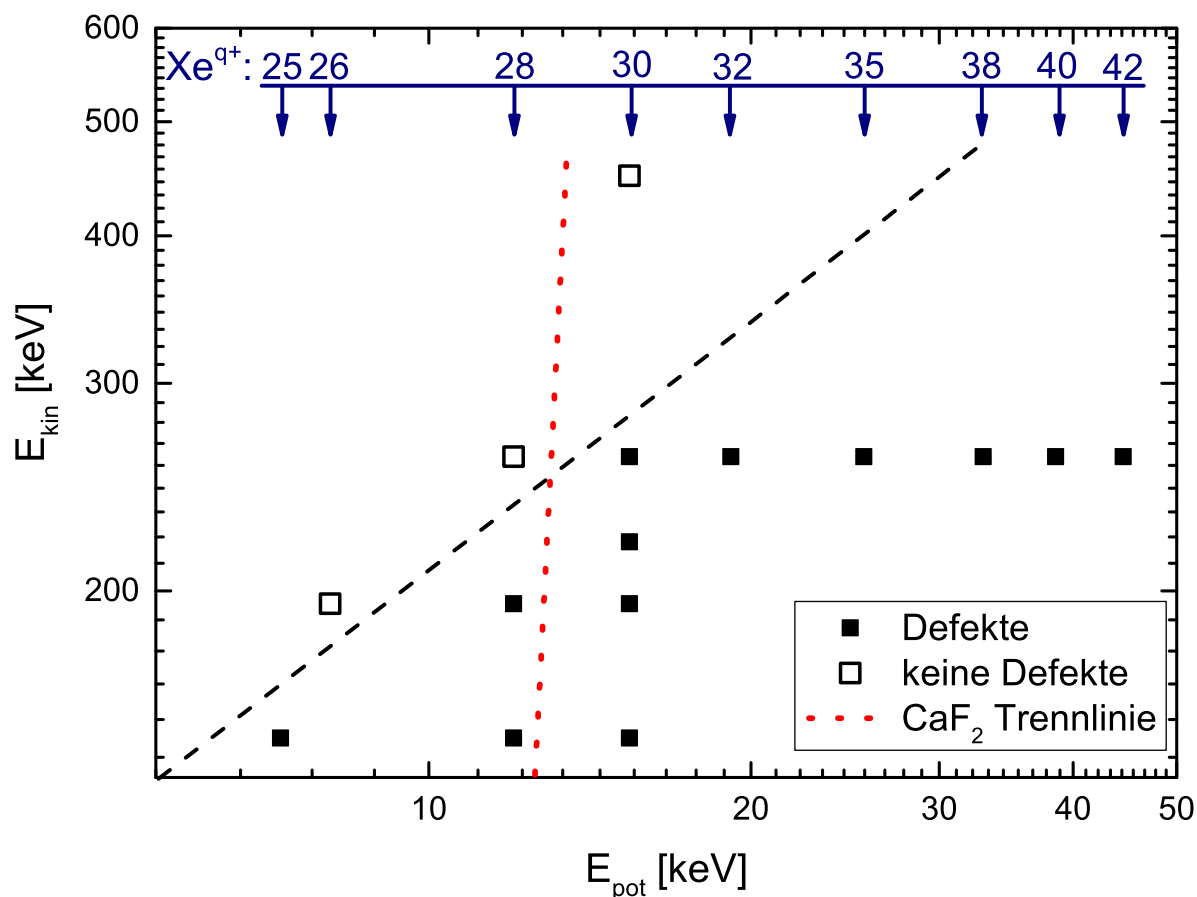


Abbildung 5.12.: Darstellung der beobachteten Defekte und *thresholds* auf SLG/SiO₂ für E_{pot} und E_{kin} als „Phasendiagramm“. Ausgefüllte Symbole stehen für beobachtete Defekte, nicht ausgefüllte Symbole stehen für $E_{\text{kin}}/E_{\text{pot}}$ -Einstellungen, die nicht zu Defekten geführt haben. Die Daten aus Abbildung 5.10 wurden durch einzelne *threshold*-Untersuchungen ohne zusätzliche Durchmesseranalyse ergänzt. Die schwarz gestrichelte Linie skizziert die Trennung beider Phasen. Zum Vergleich ist die Trennlinie der Phasen für *hillock*-Erzeugung auf CaF₂ (rot gestrichelt) skizziert [179]. Rechts der Linie treten dort *hillocks* auf, links nicht.

Defekts, nicht ausgefüllte Symbole repräsentieren den Zustand „kein Defekt“ (siehe Abbildung 5.12). Hier sind die Messdaten aller in dieser Arbeit benutzten und untersuchten $E_{\text{pot}}/E_{\text{kin}}$ -Kombinationen eingetragen, inklusive zusätzlicher Werte, für die keine Defektdurchmesser bestimmt wurden. Durch die Identifizierung mehrerer *thresholds* lassen sich qualitativ die zwei Phasen (Defekt/kein Defekt) unterscheiden, die anschaulich durch die gestrichelte, schwarze Linie getrennt dargestellt sind. Dieses Diagramm legt nahe, dass bei größeren Werten für E_{kin} ebenso E_{pot} größer sein muss um einen Defekt zu erzeugen. Umgekehrt gilt: Je kleiner E_{pot} ist, desto kleiner muss auch E_{kin} sein um Defekterzeugung möglich zu machen. Zu beachten ist die unterschiedliche Achsenskalierung, so dass zwar von einer linearen Abhängigkeit ausgegangen werden kann, aber die Steigung der Trennlinie kleiner eins ist. Die hier ausgearbeitete positive Steigung beschreibt ein (bisher) einmaliges Verhalten. Eine solche Trennlinie zwischen dem Bereich, in dem

Defekterzeugung möglich ist, und dem Bereich unmöglicher Defekterzeugung wurde bislang nur für die Materialien KBr (*pits* als Defekte) [5] und CaF_2 (*hillocks* als Defekte) [179] experimentell ermittelt. Diese Trennlinien haben entweder eine stark negative Steigung (KBr) oder verlaufen vergleichsweise steil ohne einen starken Einfluß von E_{kin} (CaF_2). Zum Vergleich ist die Trennlinie für CaF_2 in Abbildung 5.12 als rot, gestrichelte Linie skizziert, welche den Bereich der *hillock*-Erzeugung (rechts der Linie) von dem Bereich ohne *hillock*-Erzeugung (links der Linie) trennt. Erst kürzlich konnten auf CaF_2 ausschließlich für große kinetische Energien im Bereich links von der Trennlinie (also Bereich „kein Defekt“) latente, nicht im AFM sichtbare Defekte durch Ätz-Methoden sichtbar gemacht werden [179]. Betrachtet man diese latenten Defekte als gleichwertig, scheint eine Defekterzeugung auf CaF_2 im Bereich kleiner potentieller Energien eher für schnelle HCI möglich zu sein, wodurch sich die effektive Trennlinie wiederum eher mit einer negativen Steigung beschreiben lässt. Für die in dieser Arbeit verwendeten Energiebereiche entspricht der gesamte Bereich links der rot gestrichelten CaF_2 -Trennlinie in Abbildung 5.12 der Phase für die latente Defekterzeugung auf CaF_2 , welche durch Ätzen nachweisbar ist.

Dieser Unterschied in den Phasendiagrammen legt einen signifikant unterschiedlichen Mechanismus nahe hinsichtlich der Umwandlung der von einem HCI zur Verfügung stehenden Energie in eine elektronische Anregung der Oberfläche und anschließende Defektformation.

Szenario der HCI-Graphen-Wechselwirkung

Die Erzeugung der beobachteten Defekte und die dazu führende Wechselwirkung werden im Folgenden anhand von SLG beschrieben, da hierfür aus der Beobachtung von *thresholds* eindeutige Schlussfolgerungen hinsichtlich der Mechanismen gezogen werden können. Ausgehend von dem Anstieg von d für größeres E_{pot} und der Beobachtung eines *thresholds* E_{pth} für E_{pot} , kann gefolgert werden, dass die Defekterzeugung eindeutig durch die Deponierung der potentiellen Energie bestimmt ist. Die Verschiebung von E_{pth} mit abnehmendem E_{kin} lässt auf eine effektivere Deponierung der zur Verfügung stehenden potentiellen Energie für langsamere HCI schließen. Für eine komplette Beschreibung der Wechselwirkung eines HCI mit Graphen müssen also beide Beiträge beachtet werden. In diesem Zusammenhang wird im folgenden die Wechselwirkung des *nuclear stopping* mit SLG vernachlässigt, da aus vorherigen Arbeiten bekannt ist, dass in der Regel nur einzelne Fehlstellen durch Ionenbeschuss in SLG erzeugt werden [180], die offensichtlich für die hier beobachteten Defekte nicht zutreffen. Wie in Abschnitt 2.1 bereits im Detail beschrieben wurde, lässt sich die Wechselwirkung eines HCI mit einer Oberfläche in mehrere Bereiche aufteilen. Der erste Bereich umfasst die Neutralisation des HCI im Rahmen des *over the barrier*-Modells. Sobald das HCI den kritischen Abstand $r_{\text{crit}} = \sqrt{2q}/W_{\Phi}$ zur Oberfläche unterschreitet, beginnen Elektronenaustauschprozesse über RN, AI und RI. Für SLG mit der Austrittsarbeit $W_{\Phi} = 4,8$ eV liegt diese Distanz bei $r_{\text{crit}} \approx 2,3$ nm für $q = 30$ und $r_{\text{crit}} \approx 2,7$ nm für $q = 40$. Während dieser Neutralisationsphase werden Elektronen von der Oberfläche in hoch angeregte Zustände des Projektils transferiert und bilden ein hohles Atom (HA). Im weiteren Verlauf findet die Abregung des HA statt und

setzt sich nach dem Eindringen in die Oberfläche fort. Im Zuge dieses Neutralisations- und Abregungsszenarios entstehen zum einen viele angeregte Elektronen und Löcher in der Oberfläche. Zum Anderen gibt es im Zuge dessen eine erhöhte Elektronenausbeute ins Vakuum.

Als Ergebnis dieses Transfers potentieller Energie entsteht eine starke Verarmung an Elektronen in einem wenige nm großen Bereich der Oberfläche. Diese Zahl an verarmten Elektronen ist direkt verknüpft mit der Zeit, die das HCI vor der Oberfläche verbringt und mit SLG Austauschprozesse durchführen kann. Dieser zeitabhängige Bereich beginnt bei r_{crit} und endet entweder mit dem Einschlag in der Oberfläche oder nach Passage der Graphenschicht. Hierbei gilt: Je kleiner die Geschwindigkeit des Ions ist, desto größer ist die Zeitspanne, in der es sich vor der Oberfläche befindet, und desto größer ist die Anzahl der von der Graphenlage emittierten Elektronen. Somit kann über die Flugzeit der Ionen vor der Oberfläche gesteuert werden, wie effektiv die potentielle Energie deponiert wird. Dieses Szenario ist unter der Voraussetzung gültig, dass typische Austauschprozesse vor der Oberfläche auf ähnlichen Zeitskalen ablaufen wie die Aufenthaltszeit des Ions vor der Oberfläche. Experimentelle Ergebnisse zu typischen Zeitskalen von Austauschprozessen sind nicht eindeutig. Dennoch tendieren die meisten Abschätzungen und Daten in die Größenordnung von fs [38, 62, 61] und liegen somit für die hier benutzten Werte von E_{kin} im Bereich der Wechselwirkungszeit des HCI vor der Oberfläche (mehrere fs). Wegen der im Vergleich zu einer Graphenschichtdicke verhältnismäßig großen Strecke von mindestens 2,3 nm (r_{crit} für $q = 30$), auf der sich das Ion im Wechselwirkungsbereich befindet, gehen wir davon aus, dass der dominante Teil der Wechselwirkung über der Oberfläche abläuft. Auch wenn nicht exakt bekannt ist, welchen Anteil die Abregungsprozesse innerhalb der Graphenschicht ausmachen, ist vermutlich der Bereich vor der Oberfläche ausschlaggebend. Um deutlicher zwischen den Beiträgen vor und unter der Oberfläche zu unterscheiden, müssten Messungen in einem signifikant geringeren Geschwindigkeitsbereich ($E_{\text{kin}} < 1$ keV) gemacht werden, was momentan an der Duisburger Anlage noch nicht möglich ist. Der in Abschnitt 3.7 beschriebene Ionenfahrrstuhl wird in Zukunft solche Geschwindigkeiten liefern können.

Unterstützt wird das Flugzeit-abhängige Szenario durch Ergebnisse aus Experimenten zur potentiellen Elektronenemission (PE) von Oberflächen bei HCI-Bestrahlung [10, 181, 182, 134], woraus neben Abhängigkeiten von E_{pot} auch Abhängigkeiten von den Geschwindigkeiten der Ionen ermittelt wurden. Wang *et al.* [182] ermittelten Elektronenausbeuten γ_{PE} auf HOPG, welche linear mit der potentiellen Energie der einfallenden HCI ansteigen. Meissl *et al.* [134] führten Messungen zur Elektronenausbeute auf Gold in Abhängigkeit des Einfallswinkels der HCI durch. Neben einer Abhängigkeit der Ausbeute γ_{PE} von E_{pot} stellten sie zusätzlich einen Anstieg von γ_{PE} für abnehmende Einfallswinkel der HCI fest (Einfallswinkel mit Bezug zu der Oberfläche). Über den Einfallswinkel des HCI wird dabei die Flugzeit innerhalb des Wechselwirkungsbereichs mit der Oberfläche gesteuert, welche mit der Geschwindigkeitskomponente v_{\perp} senkrecht zur Oberfläche verknüpft ist. Aus kleiner werdenden Einfallswinkeln resultiert eine Verringerung von v_{\perp} und damit eine Vergrößerung der Wechselwirkungszeit. Der Beginn des Wechselwirkungsbereichs wird wiederum durch den Abstand $r_{\text{crit}}(q)$ festgelegt. Somit wurde anhand

experimenteller Daten gezeigt, dass es einen Einfluss der Geschwindigkeit der Ionen auf die elektronischen Austauschprozesse gibt. Auf genau diesen Zusammenhang werden auch die in der vorliegenden Arbeit präsentierte Wechselwirkung von HCI mit Graphen und die daraus resultierende Durchmesserabhängigkeit der Defekte zurückgeführt.

Mechanismus der Defekterzeugung und Defektart

Nachdem in vorigen Abschnitten die Wechselwirkung eines HCI mit Graphen anhand der Messdaten diskutiert wurde, soll im Folgenden auf die Defektart und den Mechanismus der Erzeugung eingegangen werden. Anhand der AFM-Daten können im Vergleich zu ähnlichen Experimenten qualitative Aussagen zur Entstehung und Natur der Defekte abgeleitet werden. Weitere Untersuchungen mit unterschiedlichen Methoden hinsichtlich der Natur der Defekte werden in späteren Abschnitten behandelt (5.2.4).

Grundsätzlich können die in Abschnitt 2.2.2 behandelten Mechanismen zur Umwandlung der in die Oberfläche eingetragenen Energie herangezogen werden. So könnte die durch den elektronischen Austausch deponierte Energie von dem Elektronensystem über Elektron-Phonon-Kopplung an das Gitter übertragen werden, wodurch sich ein *thermal spike* (TS) bildet. Übersteigt die resultierende Temperatur des Gitters im Bereich des TS eine kritische Temperatur von Graphen, kann es zu einem Phasenübergang und nanostrukturellen Veränderungen kommen, welche im AFM als Defekte sichtbar sind. Für Kohlenstoff-basierte Materialien unter Normaldruck liegt die Sublimationstemperatur unterhalb der Schmelztemperatur [183, 184]. Für Graphen wird ein ähnliches Verhalten erwartet. Aufgrund der hohen thermischen Leitfähigkeit von Graphen [185] und einer hohen Sublimationstemperatur erscheint das TS-Modell als ungeeignet zur Erklärung der Defekterzeugung. Berechnungen zur Elektron-Phonon-Kopplung in Graphen ergeben zudem eine sehr geringe Kopplungskonstante im Bereich von $10^{13} \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{s} \cdot \text{m})$ [186]. Da für den Mechanismus des TS eine große Kopplungskonstante notwendig ist bzw. der TS mit großen Kopplungskonstanten effizienter wird, ist der TS hier als Ursache für die Defekte unwahrscheinlich.

Als weitere Mechanismen können Coulomb Explosion (CE) und das „nicht-thermische Schmelzen“ in Frage kommen. Für beide Modelle gibt es bisher keine aussagekräftigen Messdaten (siehe Abschnitt 2.2.2). Zwar käme für die vorliegenden Daten grundsätzlich der Mechanismus der CE in Frage, da von einer starken Verarmungszone an Elektronen in der Oberfläche auszugehen ist, aus der eine CE resultieren könnte. Da aus den hier ermittelten Daten aber kein signifikanter Materialtransport von der Oberfläche hervorgeht, muss der Mechanismus der CE hier ausgeschlossen werden. Ebenso ist es fragwürdig, ob eine elektronische Anregung in einem Material wie Graphen mit außergewöhnlich großer Mobilität der Ladungsträger [142] so lange „leben“ würde, dass ein explosionsartiges Auseinanderfliegen der Atomrümpfe möglich wäre. Dennoch würde eine Messung der Sekundärionenausbeute genauere Schlussfolgerungen zulassen. Diese Messungen sind an der Duisburger *beamline* über zur Verfügung stehende ToF-SIMS-Techniken möglich und für die Zukunft geplant.

Aus den bisherigen Erkenntnissen kommt am ehesten der folgende Mechanismus der

Defekterzeugung in Frage:

Durch die lokale elektronische Anregung werden Bindungen zwischen C Atomen gebrochen. Als Folge davon entstehen attraktive Adsorptionszentren für Adatome wie z.B. H, O oder Fluor. Modifikationen durch Adatome zu z.B. Graphenoxid [187] oder Graphan [143] wären denkbar. Im Zuge der Adsorption von zusätzlichen Atomen entstehen Verzerrungen des umliegenden Gitters. Ein derartig chemisch modifiziertes Graphen erzeugt eine erhöhte Reibung im FFM-Signal, welche als lokalisierte Defekte identifiziert werden können.

Chemisch modifiziertes Graphen besitzt unterschiedliche elektronische Eigenschaften. So ist anzunehmen, dass die hier erzeugten Defekte nicht leitend sind bzw. die Leitfähigkeit im Vergleich zu intaktem Graphen erheblich reduziert ist. Aus diversen Arbeiten zu chemischen Modifikationen von Graphen wurden ebenfalls FFM-Messungen durchgeführt, wobei in den meisten Fällen vergleichsweise große Flächen mit modifiziertem Graphen erzeugt wurden und nicht wenige nm große Bereiche wie in dieser Arbeit. Ko *et al.* [188] untersuchten Graphen mittels FFM, welches separat mit H, O und F modifiziert wurde. Qualitative Messungen zu den Reibungskoeffizienten ergaben, dass auf reinem Graphen ein Reibungskoeffizient $\mu_{\text{SLG}} = 0,23$ vorliegt, auf mit H angereichertem Graphen $\mu_{\text{SLG-H}} = 0,54$ und auf mit O angereichertem Graphen $\mu_{\text{SLG-O}} = 1,56$ [188]. In der hier vorliegenden Arbeit wurde ein Reibungsverhältnis zwischen unbeschädigtem SLG und den (durch HCI) erzeugten Defekten von $\mu_{\text{Defekt}} = 1,55 \cdot \mu_{\text{SLG}}$ gemessen (siehe Abschnitt 5.2.1). Aus einem qualitativen Vergleich mit den Daten von Ko ($\mu_{\text{SLG-H}} = 2,35 \cdot \mu_{\text{SLG}}$) kann somit gefolgert werden, dass die durch HCI erzeugten Defekte eher aus einer Modifikation mit H resultieren, da Adatome wie O nach den Daten von Ko eine ca 7-fach größere Reibung erzeugen würden als unbeschädigtes Graphen. In weiteren Arbeiten wurden erhöhte Reibungssignale durch Modifizierung von Graphen mit Fluor [189] (6-fach erhöhte Reibung) oder wiederum mit H mittels FFM ermittelt [190]. Die Resultate bzw. Schlussfolgerungen genannter Arbeiten bezüglich der Reibung sind aber entweder qualitativ oder wegen der unterschiedlichen Messparameter nicht direkt mit den Daten dieser Arbeit vergleichbar.

Mittels AFM-Lithographie erzeugen Byun *et al.* [191] oxidierte und hydrierte Bereiche auf SLG und BLG. Abhängig von einer Spannung zwischen Graphen und der AFM-Spitze und dessen Polarität kann kontrolliert werden, ob H oder O auf Graphen im Bereich der AFM-Spitze adsorbiert wird. Die erforderlichen Adatome werden hauptsächlich von bereits vorhandenen Wasseranlagerungen oder -filmen auf Graphen zur Verfügung gestellt. Im FFM-Signal erscheinen die modifizierten Flächen mit erhöhter Reibung, wobei ausschließlich das oxidierte Graphen im Topographie-Signal eine Höhe von 2 - 3 nm aufweist. Da in unseren Experimenten keine Höhenunterschiede zwischen Defekten und unbeschädigtem Graphen nachzuweisen waren (vgl. Abbildung 5.6), liegen hier ebenfalls Indizien für Wasserstoff-Modifikationen vor, welche lokal in Graphen durch die Bestrahlung mit HCI initiiert werden.

Durch den Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten FFM-Daten bezüglich der Defekte mit FFM-Daten an gezielt erzeugten Defekten gehen wir davon aus, dass C-H Bindungen im Bereich der Defekte entstehen. Ein Reservoir an bindungsfähigem Wasserstoff ist innerhalb der Vakuumapparatur (abgesehen von geringen Restgasbeiträgen) üblicherweise

durch Wasseranlagerungen bzw. -filme auf den Graphenschichten vorhanden [192, 193]. Im Falle der AFM-Lithographie [191] werden angelagerte Wassermoleküle durch verhältnismäßig große Feldstärken im Bereich $> 10^7$ V/m zwischen Spitze und Probe gebrochen, woraufhin sich je nach Polarität Wasserstoff- oder Sauerstoffionen an Graphen anlagern. Diese Dissoziation des Wassers durch große Feldstärken ist auch während des Einfalls eines HCI denkbar, da durch die große Ladung des HCI für kleine Abstände ähnliche Felder im Bereich der Oberfläche entstehen. Ein Reservoir an adsorbierbarem Wasserstoff kann aber auch durch Restgas und eine Dissoziation von H_2 durch heiße Filamente, z.B. in Druckmessröhren in der Vakuumkammer, zur Verfügung gestellt werden. Eine gezielte Erzeugung von teilweise hydriertem Graphen wird auch über Dissoziation von Wasserfilmen durch Elektronenbeschuss möglich [194, 195]. Hier werden mit hohen Elektronenfluenzen komplette Graphenoberflächen hydriert, indem vorhandene Wasserfilme hauptsächlich durch vom Substrat rückgestreute Sekundärelektronen dissoziiert werden und als Folge davon C-H Bindungen entstehen können. Hierzu gilt die Annahme, dass der Wirkungsquerschnitt für die Spaltung eines Wassermoleküls ein Maximum im niederenergetischen Bereich von ca. 100 eV besitzt [196, 197, 194]. Unter Berücksichtigung der bereits diskutierten Erzeugung von Sekundärelektronen bei einem HCI-Einfall auf Graphen (Seite 106), ist die Entstehung eines Wasserstoff-Reservoirs durch HCI-induzierte Sekundärelektronen die wahrscheinlichste Quelle für C-H Modifikationen im Bereich der Einschlagsstelle.

Zusammenfassung

Nach Bestrahlung von SLG und FLG mit hochgeladenen Ionen bei variierenden Werten für E_{pot} und E_{kin} konnten mittels FFM lokale Bereiche erhöhter Reibung als Ionen-induzierte Defekte identifiziert werden. Deren Entstehung wird durch die potentiellen Energie ausgelöst, für welche ausschließlich auf SLG ein *threshold*, E_{pth} , existiert, welcher zusätzlich von E_{kin} abhängig ist. Der Durchmesser d der Defekte offenbart eine ähnliche Abhängigkeit, d.h. d steigt linear mit ansteigenden Werten für E_{pot} und sinkt linear mit ansteigenden Geschwindigkeiten v . Hieraus geht hervor, dass die zur Defekterzeugung nötige potentielle Energie in Graphen für langsame HCI effektiver deponiert wird.

Über eine Erklärung für das beobachtete Fehlen eines *thresholds* auf FLG kann auf Basis der bisherigen Daten nur spekuliert werden. Es wäre denkbar, dass auf FLG grundsätzlich dieselben Mechanismen greifen wie auf SLG, wobei die große Mobilität von SLG [142] den ausschlaggebenden Unterschied ausmacht. Diese könnte bewirken, dass eine elektronische Anregung in SLG bis zu einem gewissen Ausmaß vom umgebenden elektronischen System ausgeglichen wird und es nicht zu einer Defekterzeugung kommt. Ab einem Schwellwert ist die Antwort des elektronischen Systems nicht effektiv bzw. schnell genug, wodurch sich Defekte bilden. Für FLG wäre ein Ausgleich der Anregung aufgrund der signifikant geringeren Mobilität deutlich ineffektiver, so dass hier auch für kleinste Anregungen Defekte entstehen und kein *threshold* zu beobachten ist.

Mit dem hier präsentierten Szenario werden sowohl die HCI-Oberflächen-Wechselwirkung als auch die Defekterzeugung in Graphen qualitativ beschrieben. Ein sich näherndes Ion

erzeugt starke, lokale elektronische Anregungen in der Oberfläche, welche eine erhöhte Elektronenemission zur Folge haben. Im Zuge der Elektronenemission wird Wasser dissoziiert, wodurch ein Reservoir an reaktiven Wasserstoffionen entsteht. Durch die Elektronenverarmung innerhalb der Anregungszone werden Bindungen zwischen C Atomen aufgeweicht und gebrochen. Dies führt letztendlich zu *dangling bonds*, die mit zur Verfügung stehendem Wasserstoff gesättigt werden. Diese chemische Modifikation erhöht die Reibung des Graphens im Bereich der Einschlagsstelle des HCI, welche im FFM als Defekte sichtbar gemacht werden können. Zur weiteren Untersuchung der Bedeutung von Wasserfilmen als mögliches Wasserstoff-Reservoir sind Experimente in Planung, die ein Heizen der Proben *in situ* vor einer Bestrahlung beinhalten.

Hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Reibungskoeffizienten mit Literaturwerten ist zu beachten, dass nicht klar ist, in welchem Ausmaß der von einem HCI erzeugte Defekt die Adsorption von Adatomen bevorzugt. Es wird angenommen, dass das Maß der Bedeckung das Reibungsverhalten beeinflusst [190]. Somit wären quantitative Messungen zum Reibungsverhalten von Vorteil, um die Bedeckung innerhalb eines Defekts zu analysieren.

5.2.2. Graphen auf CaF_2

Zusätzlich zu den im vorangegangenen Abschnitt präsentierten Graphen/ SiO_2 -Daten wurden Messungen mit Graphen auf weiteren Substraten durchgeführt, um u.a. einen möglichen Substrateinfluss zu untersuchen. Die Präparation erfolgte ebenfalls durch die in Abschnitt 4.1 erklärte Technik der mechanischen Exfoliation. Als Substrate wurden entlang der (111)-Oberfläche frisch gespaltene CaF_2 -Proben verwendet, welche im Bereich der HCI-Oberflächen-Wechselwirkung sehr intensiv untersucht wurden [179, 4, 110, 68]. Ab einem bestimmten Schwellwert E_{pth} von ca. 10 - 12 keV sind nm große *hillocks* zu beobachten, deren Größe mit E_{pot} zunimmt. Zur Erklärung der Entstehung von *hillocks* in CaF_2 wurde das *thermal spike*-Modell herangezogen (s. Kapitel 2)

Da E_{pth} sich nur geringfügig mit E_{kin} verschiebt, also über einen weiten Bereich relativ konstant und bekannt ist, eignet sich CaF_2 sehr gut zur Untersuchung von möglichen HCI-Defekten, die „hinter“ (unter) dem Graphen entstehen. Eine Identifizierung von Defekten in CaF_2 bzw. von unbeschädigtem CaF_2 , das sich unter Graphen befindet, lässt darüber hinaus möglicherweise Rückschlüsse darauf zu, wieviel potentielle Energie in Graphen deponiert wurde (siehe Abbildung 5.13). Eine solche Untersuchung wurde nach dem Aufbau der Duisburger Anlage begonnen und als Masterarbeit an Herrn Jakob Krämer mit dem Titel „Bestrahlung von Graphen auf Calciumfluorid mit hochgeladenen Ionen“ [198] vergeben. Im Rahmen der Masterarbeit entstanden erste Untersuchungsergebnisse auf einer einzigen Probe dieses Systems, welche im Folgenden ebenfalls diskutiert werden. Durch zusätzliche Messungen mit weiteren Proben wurde die Forschung an diesem Probensystem fortgeführt.

Mittels Exfoliation präparierte und mit dem AFM und der Ramanspektroskopie charakterisierte Proben aus SLG/ CaF_2 wurden mit hochgeladenen ^{129}Xe -Ionen bei $q = 28, 30, 35$ und 40 und einer konstanten kinetischen Energie von 260 keV bestrahlt. Auf eine Analyse der Defektdurchmesser wurde verzichtet. Mittels AFM wurde lediglich unter-

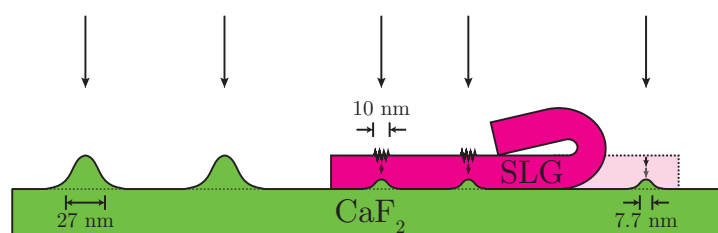


Abbildung 5.13.: Modellvorstellung der möglichen Entstehung von *hillocks* in CaF_2 durch hochgeladene Ionen nach Passage einer Graphenlage [198]. Mit Hilfe der AFM-Spitze lassen sich einzelne Graphenlagen zurückfallen, so dass die zuvor bedeckte CaF_2 -Oberfläche untersucht werden kann. Die Beobachtung von *hillocks* unter Graphen würde Rückschlüsse auf die Deponierung von E_{pot} zulassen.

sucht, ob Defekte nach einer bestimmten Bestrahlung auftreten oder nicht. Außerdem wurde versucht, SLG nach einer Bestrahlung mittels der AFM-Spitze zurückzufalten, so dass die Fläche unter SLG zugänglich wurde. Die besten Chancen, einzelne Graphenlagen umzuklappen, ergeben sich mit handelsüblichen CAFM-Spitzen und passend gewählten Scan-Winkeln entlang einer SLG-Kante. Der Winkel sollte nur wenige Grad zur Kante betragen. Die Kraft sollte verhältnismäßig groß sein, ebenso die Geschwindigkeit (ca. 2 Hz). Durch wiederholtes Scannen über die Kante der SLG kann sich diese über einen großen Bereich umklappen, so dass großflächig Substrat zum Vorschein kommt.

Defekte auf SLG/ CaF_2 konnten nach Bestrahlung mit jedem bei dieser Messreihe benutzten q identifiziert werden, so dass hier kein *threshold* ermittelt werden konnte. In Abbildung 5.14 ist beispielhaft das Ergebnis einer FFM-Messung vor und nach einer Bestrahlung von SLG auf CaF_2 abgebildet. In (a) und (c) sind die Höhensignale nach der Präparation und nach der Bestrahlung mit Xe^{28+} und $E_{\text{kin}} = 260$ keV abgebildet. Auffällig ist die „Transparenz“ von SLG in der Topographie, welche dazu führt, dass Terrassen des Substrats durch das Graphen hindurch abgebildet werden. In (d) sind Linienprofile über *hillocks* in CaF_2 abgebildet, entnommen aus der Topographie (c) und *Friction Trace*- (b) und *Retrace*-Signal. In (b) ist das *Friction Trace*-Signal abgebildet, worin SLG anhand des reibungsinduzierten Kontrastes (wie schon zuvor auf SLG/ SiO_2) identifiziert werden kann (zusätzlich ist das *Friction Retrace*-Signal für den vergrößerten Bildausschnitt abgebildet). CaF_2 besitzt in den hier exemplarisch durchgeführten Auswertungen eine deutlich höhere Reibung als SLG. Aus einer Auswertung der FFM-Daten ergeben sich Werte für die Verhältnisse zwischen den Materialien: $\frac{\mu_{\text{SLG}}}{\mu_{\text{CaF}_2}} \approx 0,6$.

Vor der Bestrahlung sind beide Oberflächen (a), SLG und CaF_2 , glatt und unversehrt. Auf dem Substrat sind nach der Bestrahlung im Höhenbild (c) klar definierte *hillocks* zu erkennen, die aus zahlreichen Publikationen [179, 4] bekannt sind. Eine Auswertung der *hillocks* lieferte einen mittleren Durchmesser (*FWHM*) von $\approx 16,5$ nm bei einer mittleren Höhe von 0,4 nm. Somit sind sie bezüglich ihrer Abmessungen mit den bekannten *hillocks* vergleichbar [4, 110]. In (d) ist mit Hilfe von Linienprofilen anschaulich das Erscheinungsbild eines echten topographischen Hügels (auf CaF_2) in der Topographie und im Reibungsbild (jeweils *Friction Trace* und *Retrace*) abgebildet. Ein durch Topographie erzeugtes Reibungssignal ist immer ein zweiteiliges Signal mit einem Minimum und Maxi-

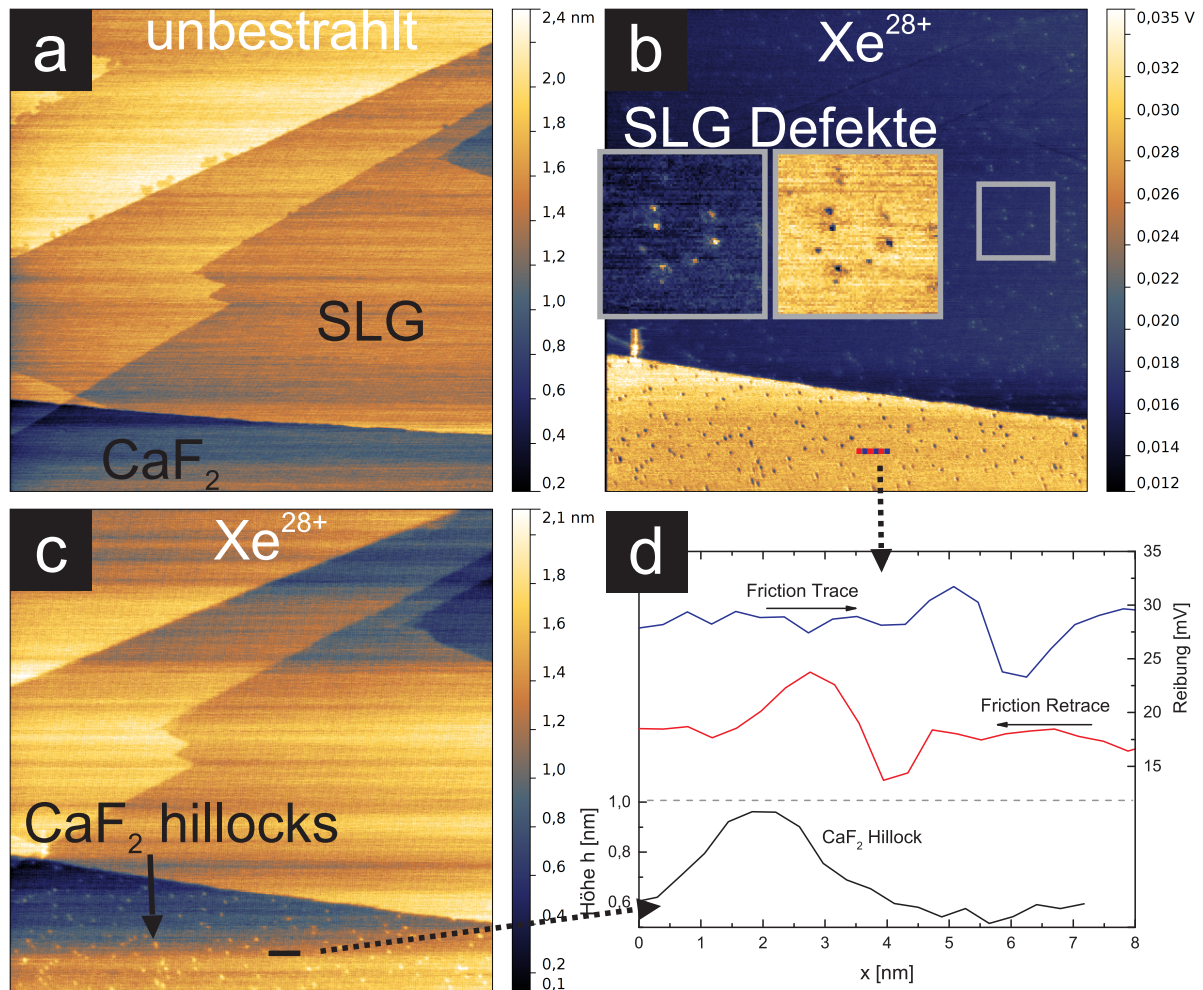


Abbildung 5.14.: AFM-Aufnahme einer SLG auf CaF₂ vor (a) und nach (b-d) Bestrahlung mit Xe²⁸⁺. In (a) und (c) sind die Höhsignale abgebildet, in (b) das *Friction Trace*-Signal. In (d) sind Linienprofile (über CaF₂ hillocks) aus der Topographie und aus dem *Friction Trace* (*Friction Retrace*)-Signal abgebildet, welche die charakteristische Erscheinungsform von „echten“ topographischen Hügeln in beiden Signalen deutlich macht. Der vergrößerte Bildausschnitt in (b) macht den Unterschied zu den Defekten in Graphen deutlich (*Friction Trace*- links, *Friction Retrace* rechts).

mum, abhängig vom Höhengradient und der Scanrichtung. Im Vergleich dazu erscheinen die auf SLG beobachteten Defekte als reine Reibungssignale und sind eindeutig identifizierbar und unterscheidbar von topographischen Artefakten. Es ist anzumerken, dass die *hillocks* auf CaF_2 nicht in jeder AFM-Messung so deutlich zu beobachten sind wie in (c). Diese Messung wurde relativ zeitnah nach der Bestrahlung durchgeführt. Im Laufe der Messungen war zu beobachten, dass sich mit längerer Wartezeit vermutlich Wasser an den *hillocks* anlagert, welches die Identifizierung von einzelnen *hillocks* erschwert. Wahrscheinlich wirken sie als Adsorberzentren auf der sonst glatten CaF_2 -Oberfläche [199].

Ausschließlich im Reibungsbild (b) nach der Bestrahlung werden Defekte auf SLG abgebildet, welche denselben Charakter aufweisen, wie die bereits diskutierten auf SLG/ SiO_2 (siehe Abschnitt 5.2.1). Sie scheinen ebenfalls reine Reibungsdefekte zu sein und weisen keine topographischen Strukturen auf (siehe SLG in c). Somit kann davon ausgegangen werden, dass es sich um dieselbe Defektart handelt und somit ebenfalls chemisch modifiziertes Graphen durch die Bestrahlung entsteht. Überraschend ist allerdings das Auftreten von Defekten nach dieser Bestrahlung ($q = 28$, $E_{\text{kin}} = 260$ keV), da auf SLG/ SiO_2 bei diesen Parametern keine Defekte identifiziert wurden (siehe Abbildung 5.10). Der mittlere Wert der Reibungskraft der Defekte auf SLG wurde hier ebenfalls über 100 Defekte mittels Linienprofilen und Gauss-Anpassungen ermittelt (vgl. Abschnitt 5.2.1). Im Falle von SLG/ CaF_2 ergibt sich für die Reibungskoeffizienten ein Verhältnis von $\mu_{\text{Defekt}} \approx 1,11 \cdot \mu_{\text{SLG}}$. Dieser Wert ist deutlich kleiner als jener Wert für das Verhältnis auf SLG/ SiO_2 , welches bei 1,5 liegt (vgl. Abschnitt 5.2.1). Dieser Unterschied kann dadurch begründet sein, dass die Messung auf SLG/ CaF_2 mit $q = 28$ nah an einem threshold liegen könnte und dadurch die Defekte nicht so ausgeprägt sind und demnach geringere Reibung besitzen. Ebenfalls kann die Menge an Adatomen bzw. das Ausmaß der chemischen Modifikation des Graphens unterschiedlich sein und leicht veränderte Reibungskoeffizienten liefern. Da hier nur Verhältnisse betrachtet werden, kann die Ursache nicht in messtechnischen Bereichen wie loading force, Spitzenart o.ä. liegen. Eine systematische Auswertung der Defekte auf allen Proben wurde jedoch nicht durchgeführt und könnte mit kalibrierten Spitzen quantitative Ergebnisse liefern.

Untersuchungen mit umgeklappten Graphenlagen

Weitere Erkenntnisse sollen an einer Probe diskutiert werden, welche mit $q = 40$ bei $E_{\text{kin}} = 260$ keV bestrahlt wurde. Auf dieser gelang es, SLG mittels der oben erwähnten Methode umzuklappen und zuvor bedecktes CaF_2 zu untersuchen. In Abbildung 5.15 sind FFM-Aufnahmen des SLG vor (a, b, c) und nach dem Umklapp-Prozess (d) abgebildet. Dabei zeigt Bild (a) die Topographie, (b) *Friction Trace* und (c) *Friction Retrace*. SLG besteht bei dieser Probe aus einem Streifen, welcher sich von links nach rechts in (a) als leicht erhöhter Bereich gegenüber CaF_2 abhebt. Es ist in jedem Bild die bereits angesprochene Anlagerung von Wasser auf CaF_2 zu erkennen, welches in (a) erhöhte Bereiche und in (b) und (c) Kontrastunterschiede durch veränderte Reibung bildet. Das Wasser lagert sich bevorzugt an Stufenkanten zwischen den CaF_2 -Terrassen, an der SLG/ CaF_2 -Grenzfläche und an den in CaF_2 erzeugten *hillocks* an. Zusätzlich befinden sich im Bereich

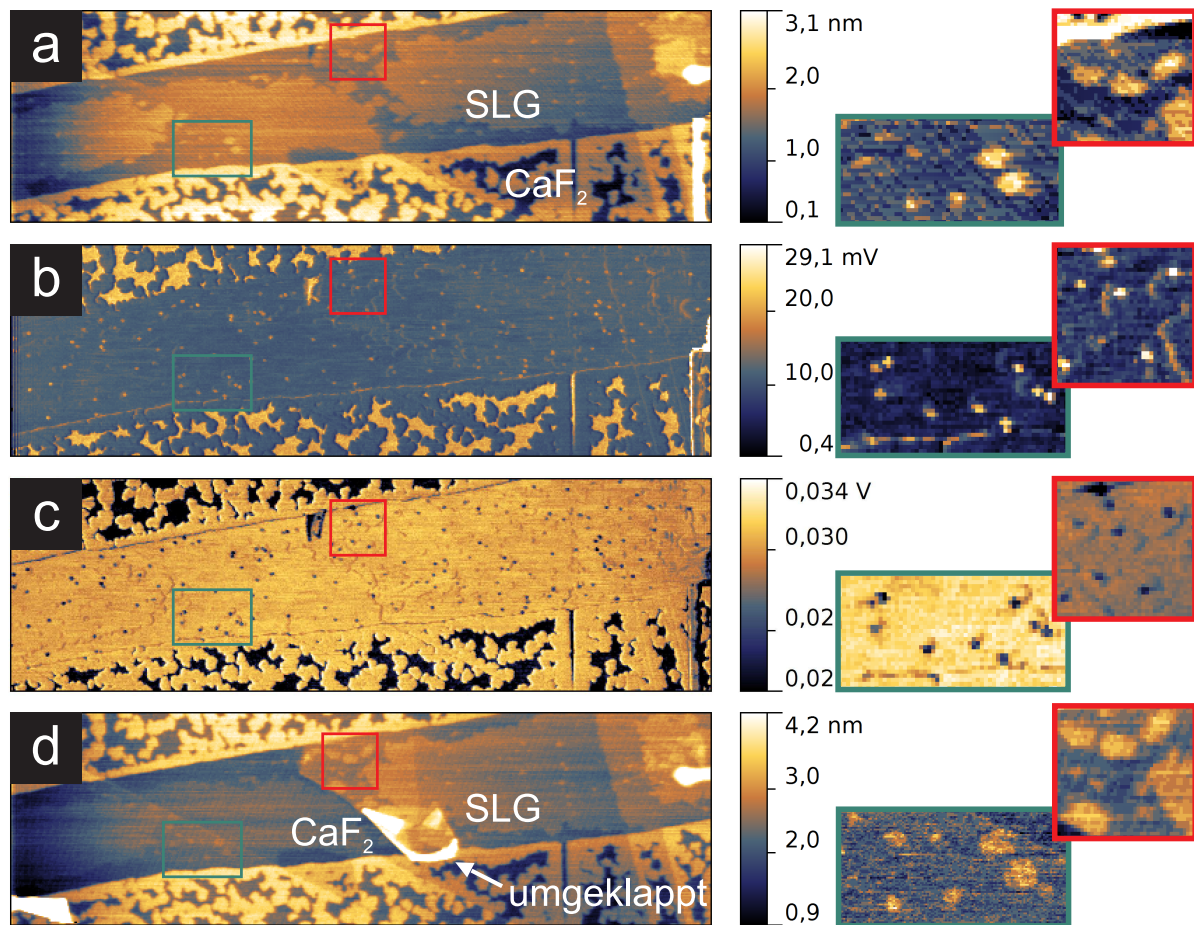


Abbildung 5.15.: SLG auf CaF₂ nach Bestrahlung mit $q = 40$ und $E_{\text{kin}} = 260$ keV: (a) Topographie, (b) *Friction Trace*, (c) *Friction Retrace*, (d) Topographie nach Umklappen der SLG. Farbige Kästen markieren jeweils interessante Bereiche, die zum Vergleich herangezogen und vergrößert wurden. Bildergrößen betragen $4 \times 1,2 \mu\text{m}^2$

des SLG großflächige Wasseranlagerungen (siehe (a)), von welchen sich vereinzelt kleinere Erhöhungen abheben. Im Vergleich mit (d), welches das zur Hälfte umgeklappte SLG abbildet, lassen sich mehrere Erkenntnisse gewinnen. Die erneute Beobachtung der Wasserflächen in (d) auf dem zuvor von SLG bedecktem CaF₂ ist ein Zeichen dafür, dass sich das Wasser nicht auf dem Graphen befand, sondern zwischen SLG und CaF₂ interkaliert war. Aus Beobachtungen mehrerer Proben lässt sich vermuten, dass sich diese Wasserflächen bei oder unmittelbar nach der Präparation der Proben großflächig bilden. Durch dieses Wasser ist eine Untersuchung der freigelegten CaF₂-Oberfläche teilweise erschwert. Dennoch kann man anhand detaillierter Vergleiche weitere Aussagen treffen. Hierzu betrachte man nicht großflächiges Wasser, sondern einzelne Wasserflecken, die teilweise charakteristische Formen bilden (siehe rote Kästen). Vergleicht man den Bereich innerhalb der roten Kästen auf allen Bildern, fällt auf, dass sich auch an den durch HCl erzeugten Defekten in SLG Wasserflecken anlagern. Diese sind in (a) und (d) als erhöhte Bereiche und in den Reibungsbildern (b,c) bei dieser Skala nur als „berandete“ Bereiche zu erkennen. Da sich dieses Wasser zwischen SLG und CaF₂ befindet, müssen

die Defekte ebenfalls Bereiche bilden, an denen sich bevorzugt Wasser anlagert. Durch grüne Kästen ist ein ähnlicher Bereich charakteristischer Wasserflecken markiert. Dieser Bereich des SLG wurde umgeklappt (d) und das freigelegte CaF_2 offenbart eine charakteristische Anordnung von Erhöhungen, die den in (a) markierten Erhöhungen sehr ähnlich sind. Die Vergrößerungen bestätigen dieses und legen nahe, dass es sich bei diesen Erhöhungen um Wasser handelt, welches sich an den Defekten in SLG angelagert hat. Eine Erzeugung von *hillocks* in CaF_2 nach Passage von SLG ist in diesem Fall eher unwahrscheinlich, wenn man besonders die Formen dieser Erhebungen betrachtet, die sehr nach mobilem Wasser aussehen. Durch Reibungsaufnahmen des freigelegten CaF_2 ergeben sich keine weiteren Erkenntnisse. Weitere, sich davon unterscheidende Strukturen wurden auf dieser freigelegten Oberfläche nicht entdeckt, ebenso nicht auf anderen Proben oder nach Bestrahlung mit unterschiedlichen Ladungszuständen.

Im Rahmen der bereits angesprochenen Masterarbeit von Herrn Jakob Krämer [198] wurde eine Probe mit $q = 35$ und $E_{\text{kin}} = 260$ keV bestrahlt und auf ähnliche Weise untersucht. Es wurden Defekte, die Bereiche erhöhter Reibung bilden, gefunden und für unterschiedliche Graphenlagen untersucht. Hier konnte noch keine eindeutige Tendenz des Defektdurchmessers in Abhängigkeit der Lagenzahl nachgewiesen werden, da AFM-Aufnahmen aus unterschiedlichen Messzyklen mit unterschiedlichen Spitzen ohne Kalibrierung analysiert wurden. Es zeichnete sich dennoch die in dieser Arbeit wiederholt beobachtete Abnahme von d mit zunehmender Lagenzahl ab.

Desweiteren wurden sowohl SLG als auch BLG nach der Bestrahlung mittels AFM umgeklappt, um das darunter liegende Substrat zu untersuchen. Dabei wurden einzelne topographische Erhöhungen ausschließlich unterhalb SLG und nicht unterhalb BLG aufgenommen. Diese standen in ihrer Anzahl aber nicht eindeutig im gleichen Verhältnis mit der Anzahl der Defekte auf Graphen. Desweiteren konnte die Position der Defekte unter SLG nicht mit vorherigen Aufnahmen der Defekte in dem darüber liegenden SLG verglichen werden. Schließlich wurde aus der exklusiven Präsenz der Erhebungen in CaF_2 unterhalb SLG vermutet, dass ein HCI mit dem verwendeten q nach Durchquerung der SLG noch genügend Energie besäße, einen *hillock* durch *thermal spike* zu erzeugen (vgl. Modell in Abbildung 5.13). Diese Energie entspräche dabei mindestens einem restlichen Ladungszustand von $q = 28$ (*threshold* für *hillock*-Erzeugung in CaF_2), so dass durch die Passage von SLG die Energie von maximal 7 Ladungszuständen deponiert würde. Wegen des Fehlens von topographischen Erhöhungen in CaF_2 , welches zuvor von zweilagigem Graphen bedeckt war, wurde vermutet, dass bei der Passage von zweilagigem Graphen deutlich mehr Energie deponiert werde.

Mit Kenntnis der im obigen Teil beschriebenen Resultate bezüglich der topographischen Erhebungen unter umgeklapptem SLG kann dieses Szenario nicht bestätigt werden. Es ist eher denkbar, dass durch den Umklapp-Prozess zufällige Verunreinigungen auf dem Substrat zurückgeblieben sind (und ebenso zufälligerweise nicht unter BLG). Desweiteren legen die bereits erwähnten Wasseranlagerungen nahe, dass es sich ebenfalls um topographische Erhöhungen durch Wasser gehandelt hat, welches sich bevorzugt an Defekten in SLG angelagert hat.

Das Fehlen eines thresholds auf SLG/CaF₂ bzw. die Beobachtung von Defekten nach einer Bestrahlung mit $q = 28$ ist überraschend, da für SLG auf SiO₂ bei diesen Einstellungen keine Defekte beobachtet wurden. Eine erste Vermutung für diese Verschiebung des thresholds kann über die unterschiedlichen Substrate gestellt werden. Es sind dabei zwei Aspekte denkbar. Entweder liegen unterschiedliche Auflageeigenschaften zwischen Substrat und Graphen vor, welche die Erzeugung von Defekten bei einer gegebenen deponierten potentiellen Energie an sich beeinflussen. Oder die Wechselwirkung des HCI mit dem Graphen wird durch die Anwesenheit eines Substrats beeinflusst und vergrößert, so dass die deponierte potentielle Energie im Graphen reduziert wird. Beide Möglichkeiten sind denkbar, wobei hier aber nur eine diskutiert werden soll.

Es wird angenommen, dass die Defekte tatsächlich in Graphen erzeugt werden, und dass es sich unabhängig vom Substrat um dieselbe Defektart handelt. Die Deponierung der potentiellen Energie des HCI mit Graphen erfolgt über die in Abschnitt 2.1 behandelten elektronischen Austauschprozesse. Wie in Abschnitt 5.2.1 vermutet wurde, werden Defekte in Graphen hauptsächlich durch die Verarmung der Oberfläche an Elektronen erzeugt. Dies wurde aus der Abhängigkeit der Defektdurchmesser und *thresholds* von der Geschwindigkeit gefolgert. Nach dem *over the barrier*-Modell beginnt die Wechselwirkung des HCI mit SLG ab dem kritischen Abstand $r_{\text{crit}}^{\text{SLG}} \approx 2,3$ nm (mit $W_{\Phi} = 4,8$ eV) vor der SLG-Oberfläche (beispielhaft berechnet für $q = 30$). Typische Flugzeiten für die Strecke ab $r_{\text{crit}}^{\text{SLG}}$ bis zur SLG-Oberfläche liegen im Bereich von mehreren fs. In dieser Zeit werden die für eine Defekterzeugung nötigen Elektronen aus SLG über Austauschprozesse entfernt. Ein möglicher Substrateinfluss auf diese Wechselwirkung entsteht durch den kritischen Abstand des Substrats, welcher sich für SiO₂ und CaF₂ unterscheidet: $r_{\text{crit}}^{\text{CaF}_2} \approx 0,93$ nm und $r_{\text{crit}}^{\text{SiO}_2} \approx 1,24$ nm. Da die Abstände ausgehend von der jeweiligen Substratoberfläche berechnet sind, wird für die von der SLG-Oberfläche ausgehenden Werte die Schichtdicke von SLG (0,3 nm) abgezogen: $r_{\text{crit}}^{\text{CaF}_2} \approx 0,63$ nm und $r_{\text{crit}}^{\text{SiO}_2} \approx 0,94$ nm. Unter der Annahme, dass das elektronische System des Graphens die Wirkung des HCI auf das Substrat nicht abschirmt, könnte das HCI bereits vor dem Eindringen in die SLG-Oberfläche zusätzlich mit dem Substrat elektronische Austauschprozesse durchlaufen. Falls also das HCI vor der Oberfläche ebenfalls mit dem Substrat wechselwirken könnte, würden sich für die beiden untersuchten Substrate (SiO₂ und CaF₂) unterschiedliche Strecken ergeben, auf welchen das HCI ausschließlich mit SLG Elektronen austauscht. Diese sind $\Delta r_{\text{crit}}^{\text{CaF}_2} = r_{\text{crit}}^{\text{SLG}} - r_{\text{crit}}^{\text{CaF}_2} \approx 1,67$ nm für SLG/CaF₂ und $\Delta r_{\text{crit}}^{\text{SiO}_2} = r_{\text{crit}}^{\text{SLG}} - r_{\text{crit}}^{\text{SiO}_2} \approx 1,36$ nm. Es lässt sich also vermuten, dass durch die zusätzliche Wechselwirkung des HCI mit dem Substrat die elektronischen Austauschprozesse mit SLG verringert, so dass keine weitere Elektronenverarmung im SLG entsteht. Der Unterschied $\Delta r_{\text{crit}}^{\text{CaF}_2} > \Delta r_{\text{crit}}^{\text{SiO}_2}$ würde in diesem Zusammenhang im Fall von CaF₂ eine längere Zeit bedeuten, in der ausschließlich mit SLG Elektronenaustauschprozesse stattfinden. Somit würde (für CaF₂ als Substrat) die potentielle Energie effektiver in SLG deponiert werden (als für SiO₂ als Substrat). Durch die längere Flugzeit (innerhalb Δr_{crit}) entstünde eine stärkere Elektronenverarmung in SLG/CaF₂ im Vergleich zu SLG/SiO₂ (bei identischer Bestrahlung). Durch diese effektivere Wechselwirkung wäre eine Verschiebung des thresholds abhängig vom verwendeten Substrat im Zuge der Unterschiede in Δr_{crit} denkbar.

Es ist anzumerken, dass die kritischen Abstände für das Substrat zwar mit $q = 30$ berechnet wurden, aber davon auszugehen ist, dass das HCI bereits Neutralisationsprozesse durchlaufen hat und somit einen anderen Ladungszustand besitzt. Bis jetzt gibt es keine Belege für diese Theorie und es sind vermutlich umfangreiche Simulationen im Rahmen von Ratengleichungen der Austauschprozesse vor der Oberfläche mit Einbeziehung des Substrates erforderlich, um Erkenntnisse hierzu zu gewinnen. Inspiriert wurde diese Hypothese von einer Arbeit von Lake *et al.* [71] zur Untersuchung der Wechselwirkung von HCI mit Schichtsystemen. Experimentelle Daten und unterstützende Simulationen im Rahmen des COB-Modells ergaben, dass die ersten Austauschprozesse eines HCI mit einer Oberfläche, bestehend aus einem dünnen Isolatorfilm (1,5 nm) auf einem Metall, mit dem Metall stattfinden und nicht mit dem darüber befindlichen Isolator. Messungen zu Elektronenausbeuten auf beiden hier diskutierten Systemen unter gleicher Bestrahlung könnten Hinweise auf eine solche Abhängigkeit liefern. Für SLG/SiO₂ müssten z.B. für $q = 28$ geringere Ausbeuten entstehen als für SLG/CaF₂.

Zusammenfassung

An diesem Probensystem konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, mit Hilfe eines AFM einzelne Graphenlagen lokal umzuklappen und das darunter befindliche Substrat zu untersuchen. Das fehlende Auftreten der charakteristischen HCI-induzierten *hillocks* auf CaF₂, welches freigelegt wurde, ist ein starkes Indiz für den dominanten Transfer der potentiellen Energie des HCI in das Graphen. Selbst bei einer Bestrahlung mit $q = 40$ ($E_{\text{pot}} = 38,5$ keV) verbleiben dem HCI nach Passage der einzelnen Graphenlage nur weniger als 10-12 keV an potentieller Energie, da dieser Wert dem *threshold* für *hillock*-Erzeugung in CaF₂ entspricht. Um die Deponierung der potentiellen Energie in einer Graphenlage genauer bestimmen zu können, ist eine Erhöhung der potentiellen Energie nötig, so dass möglicherweise ab einem bestimmten Schwellwert für E_{pot} *hillocks* unter SLG in CaF₂ zu beobachten sind. Es ist aber auch denkbar, dass nahezu die komplette potentielle Energie des HCI für jedes q in SLG deponiert wird und es nie zu einer Beobachtung von *hillocks* in CaF₂ (unter Graphen) kommt. Diesbezüglich besteht eine weitere experimentelle Methode in der Analyse des verbleibenden Ladungszustandes von HCI nach der Passage einzelner Graphenschichten. Hierzu wären q -Analysatoren notwendig und geeignet, wie sie z.B. in der AG Aumayr der TU Wien benutzt werden. Zusätzlich sind aber flächenmäßig relativ große Graphenlagen notwendig, deren Herstellung vermutlich nicht mittels Exfoliation möglich ist.

Die Ergebnisse auf dem hier diskutierten Probensystem belegen die Anwesenheit von interkaliertem Wasser. Die beobachteten Wasseranlagerungen zwischen CaF₂ und SLG an den HCI-erzeugten Defekten bestätigen, dass es sich nicht um topographische Defekte handelt, sondern um strukturelle oder chemische Modifikationen, an denen sich bevorzugt Wasser anlagert.

5.2.3. Bestimmung der Defektart in Graphen

In den vorangegangenen Abschnitten zu Bestrahlungsexperimenten auf Graphen konnten Defekte in SLG beobachtet werden, welche durch hochgeladene Ionen erzeugt werden können und als lokale Bereiche erhöhter Reibung im FFM-Signal erscheinen. Deren Größe ist abhängig von E_{kin} und E_{pot} der Ionen und sie treten nur über einem bestimmten *threshold* auf. Durch unterschiedliche Positionen von *thresholds* bei Verwendung unterschiedlicher Substrate für SLG, deutete sich eine Substratabhängigkeit an. In diesem Abschnitt wird untersucht, ob sich nach Bestrahlung von Graphen unterschiedliche Defekte ausbilden, falls Graphen nicht auf einem Substrat aufliegt sondern freistehend ist. Hierzu wird hauptsächlich die Ramanspektroskopie verwendet, da sie eine elegante und vielfältige Methode zur Untersuchung von Defekten in Kohlenstoff-basierten Materialien ist, seit einigen Jahren besonders für Graphen. Außerdem werden verschiedene Ansätze vorgestellt, mittels Ramanmikroskopie die Eigenschaften und die Natur der in Graphen erzeugten Defekte zu ermitteln. Anschließend werden erste Ergebnisse der Summenfrequenzgeneration an HCl-bestrahlten Graphenproben zur Bestimmung der Defektart präsentiert (Seite 133).

Die Herstellung der freistehenden Graphenproben ist erneut die der mechanischen Exfoliation. Der einzige Unterschied besteht in der Wahl bzw. Beschaffenheit des Substrats, welches aus mit Löchern vorstrukturierten SiO_2/Si -Proben bestand. Diese wurden durch reaktives Ionenätzen in der AG Maultzsch der TU Berlin von Herrn Nils Scheuschner hergestellt. Löcher mit einer Tiefe von mehreren μm wurden in einem regelmäßigen Muster im Abstand von 10 μm mit Durchmessern von 4 μm in das SiO_2 geschrieben. Durch wiederholte Versuche und geübte Exfoliation konnte Herr Oliver Ochedowski aus der AG Schleberger SLG erzeugen, welches sich komplett über ein solches Loch erstreckte. Abbildung 5.16a zeigt eine AFM-Aufnahme einer solchen Flocke als Übersicht. In der Topographie sind die Lochstrukturen (in dunkel) und mehrere Graphenlagen unterschiedlicher Höhen zu erkennen. Im Bereich des rechten Loches befindet sich SLG, welches nahezu das komplette Loch bedeckt. Auf diese Weise konnten auch freistehendes BLG und FLG gemeinsam auf einer Probe hergestellt und bestrahlt werden. Somit können Untersuchungsergebnisse sowohl zwischen freistehendem und aufliegender SLG als auch zwischen unterschiedlichen Lagenzahlen verglichen werden. Im weiteren Textverlauf gilt folgende Deklaration für freistehendes und aufliegender Graphen: SLG/ SiO_2 bezeichnet SLG, aufliegend auf SiO_2 . Entsprechende Deklarierungen gelten ebenso für mehrlagiges Graphen, wie BLG/ SiO_2 . Im Gegensatz dazu werden freistehende Lagen (z.B. SLG) ohne einen Zusatz bezeichnet.

Durch die Bestrahlung mit HCl und anschließender Analyse mittels FFM konnten auch auf freistehendem Graphen Defekte nachgewiesen werden. Abbildung 5.16b zeigt die FFM-Map für einen vergrößerten Bereich der in (b) dargestellten Flocke. Die von links oben zur unteren Seitenmitte verlaufende Kante ist die Grenze zwischen SLG/ SiO_2 (rechts) und BLG/ SiO_2 (links). Im Halbkreis rechts befindet sich freistehendes SLG. Betrachtet man qualitativ die Reibungskräfte innerhalb dieser Einzelaufnahme, fällt ein

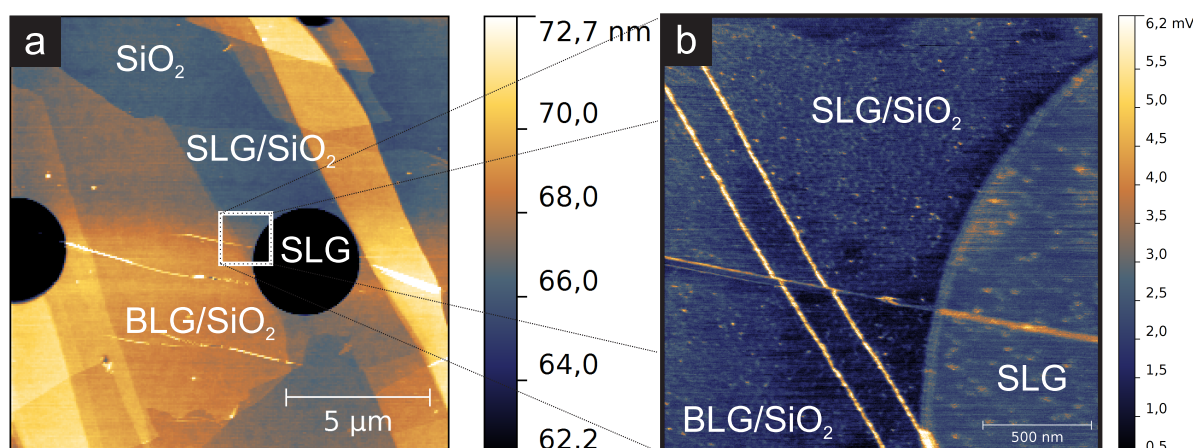


Abbildung 5.16.: AFM-Aufnahmen einer Graphen-Flocke, die sich über die vorstrukturierten Löcher des SiO_2 -Substrats gelegt hat. In (a) ist eine topographische Übersicht abgebildet. In (b) ist die FFM-Map für einen vergrößerten Bereich aus (a) (siehe Kasten) abgebildet, worauf Defekte in SLG/SiO_2 , BLG/SiO_2 und in freistehendem SLG zu erkennen sind.

deutlicher Unterschied in μ auf, welches für SLG/SiO_2 geringer zu sein scheint als für freistehendes SLG. Ebenso gibt es Schwankungen im Reibungsbild innerhalb von SLG/SiO_2 , welche möglicherweise von der Auflage auf dem Substrat resultieren, wie schon in Abschnitt 5.2.1 diskutiert wurde. Typische Defektstrukturen nach einer Bestrahlung mit $q = 30$ und $E_{\text{kin}} = 260$ keV sind in (b) sowohl auf SLG/SiO_2 als auch auf freistehendem SLG über den Kontrast der *Trace/Retrace*-Signale identifiziert worden. In ihrer Erscheinung im FFM sind diese grundsätzlich vergleichbar. Die Topographie ist ebenfalls glatt und weist keine Strukturen auf. Dennoch werden Defekte auf freistehendem SLG verschmiert und verzerrt dargestellt und sind teilweise nicht eindeutig unterscheidbar. Ebenso das unbeschädigte, freistehende SLG wirkt unscharf. Angesichts der Messmethode ist diese schlechte Darstellung nicht verwunderlich. Auch bei minimaler Krafteinwirkung im CAFM entstehen vermutlich Bewegungen im Graphen, wenn die Spitze über die freistehende, hochflexible Membran bewegt wird. Durch diese Bewegungen wird das eigentliche Signal gestört, wodurch die in der Abbildung erwähnte Unschärfe verursacht wird. Aus diesem Grund wurden nur exemplarische Messungen mittels AFM an freistehendem Graphen durchgeführt. Bis auf die bereits beschriebenen qualitativen Unterschiede und Gemeinsamkeiten können keine weiteren Aussagen (weder zu Größen, noch zu möglichen *thresholds*) anhand der AFM-Daten gemacht werden. Stattdessen wurde die Defekterzeugung in Graphen hauptsächlich anhand von Ramanmikroskopie-Daten untersucht, im Detail sowohl abhängig von der Fluenz, als auch von der Lagenanzahl.

Ramanspektren bei steigender Fluenz F bzw. Defektdichte n_D

Die folgenden Experimente wurden mit Xe^{30+} -Ionen bei $E_{\text{kin}} = 260$ keV durchgeführt auf einer der oben beschriebenen Graphen/ SiO_2 -Proben. Freistehendes SLG, BLG, die entsprechenden aufliegenden Lagen und FLG befanden sich an derselben Graphenflo-

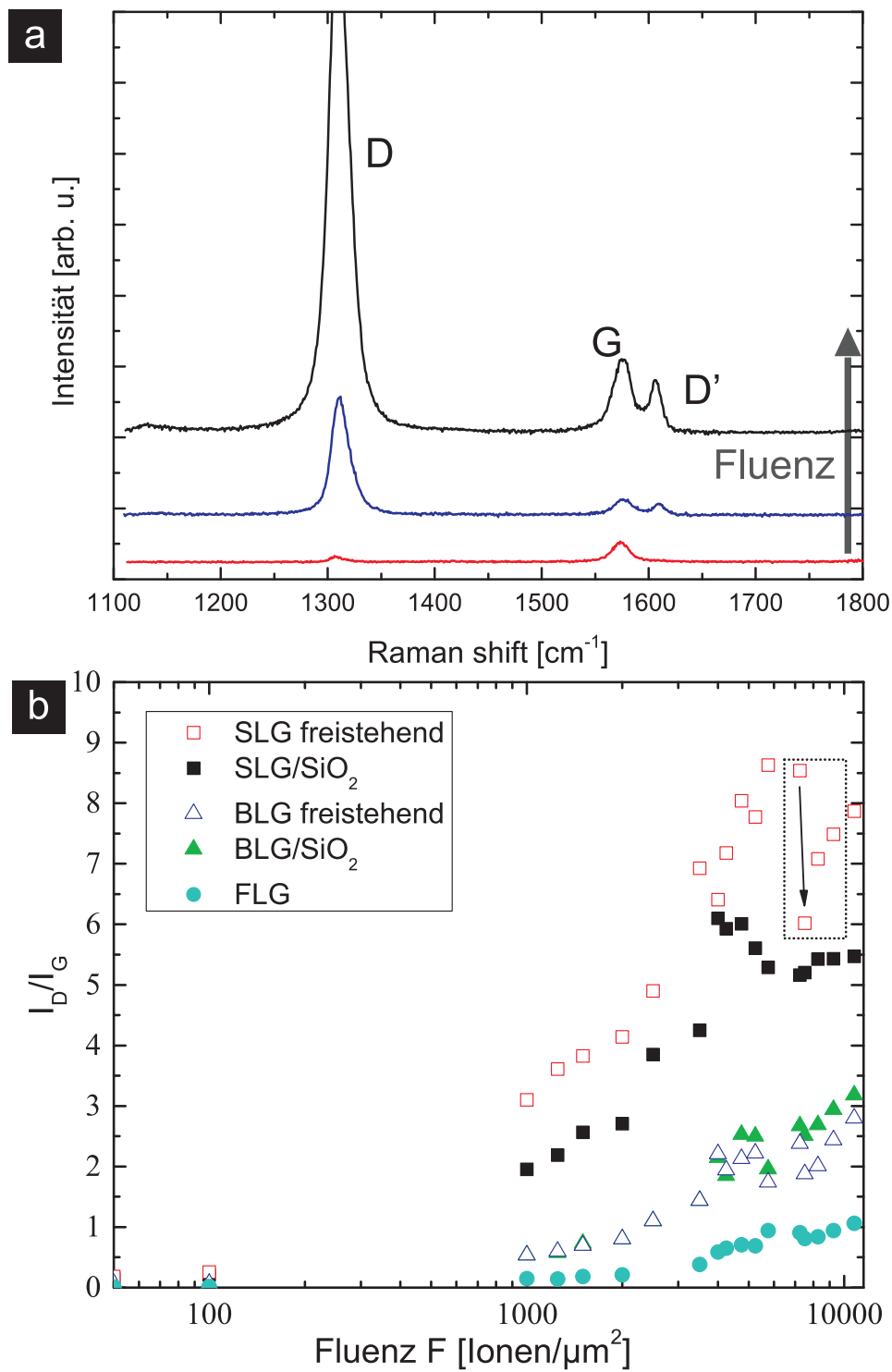


Abbildung 5.17.: Schematische Entwicklung der Ramanspektren (Anregungsenergie $E_L = 1,96$ eV) auf freistehendem SLG abhängig von der Fluenz (a) und Verlauf der Fluenz-abhängigen I_D/I_G -Verhältnisse auf SLG, BLG und FLG (sowohl freistehend als auch aufliegend) in (b).

cke. Eine von der HCI-Fluenz abhängige Messreihe wurde derart durchgeführt, dass für eine gewisse Dauer Δt bestrahlt wurde und anschließend *ex situ* einzelne Ramanspektren auf den entsprechenden Lagen ermittelt wurden. Erneute Bestrahlungen derselben Probe folgten mit gleichen Parametern, wobei nur die Bestrahlungsdauer Δt variiert wurde. So wurde auf derselben Probe pro Bestrahlung die Defektdichte n_D (oder Fluenz F) fortlaufend erhöht, dessen Auswirkungen im Ramansignal beobachtet und untersucht wurden. Es ist anzumerken, dass diese Messreihe durchgeführt wurde, bevor die in Abschnitt 3.6.3 dargestellten Erkenntnisse zur Inhomogenität der Teilchendichte innerhalb des Ionenstrahls erlangt wurden. Somit wurde bei diesen Bestrahlungen ein in Abbildung 3.26a abgebildetes Strahlprofil benutzt. Durch die Technik der Positionierung kann man zwar davon ausgehen, dass sich die Probe für jede Bestrahlung ungefähr an derselben Strahlposition befand. Dennoch können Fehler bei einer Serie mit zahlreichen, aufeinanderfolgenden Bestrahlungszyklen nicht ausgeschlossen werden. Ebenso ist ein „Offset“ zwischen angenommener und echter Fluenz nicht ausgeschlossen.

In Abbildung 5.17a ist das Ergebnis einer solchen Messreihe für freistehendes SLG skizziert. Für drei unterschiedliche Fluenzen sind die einzelnen Ramanspektren abgebildet und aus Gründen der Übersichtlichkeit auf der Intensitätsachse voneinander versetzt. Das untere Spektrum ist eine Messung für eine geringe Fluenz auf der Probe, das obere für eine große Fluenz auf der Probe. Bei geringen Fluenzen auf der Probe, also geringen Defektdichten n_D , bildet sich ein minimaler D -Peak, dessen Intensität I_D im Verhältnis zu der Intensität des G Peaks (I_G) gering ist. Mit zunehmender Fluenz erhöht sich I_D , wobei I_G üblicherweise konstant bleibt. Desweiteren bildet sich mit zunehmender Fluenz der D' Peak aus. Eine Analyse der Peaks im Spektrum wurde mittels Lorentzfunktionen durchgeführt.

Aus Experimenten zu Bestrahlungen von Graphen mit einfach geladenen Ionen und anschließenden Ramanuntersuchungen ist die Entwicklung der Intensitäten der Raman-Peaks mit steigender Defektdichte hinreichend bekannt [126, 127, 128, 165, 200]. Der im Folgenden beschriebene Verlauf wurde erstmals für Fehlstellen nach Bestrahlung mit einfach geladenen Ionen nachgewiesen, ist aber prinzipiell auch für andere Arten von Defekten gültig [201], welche die Symmetrie des sp^2 -Graphengitters stören. Sobald sich Defekte in der Oberfläche befinden, an denen Phononen streuen können, ist die Erscheinung der Defektmodes D , D' und $D+D'$ im Ramansignal möglich. Diese nehmen in erster Linie an Intensität zu, je höher die Defektkonzentration n_D ist. Dahingegen bleibt I_G (für kleine n_D) konstant. Die durch Defek-

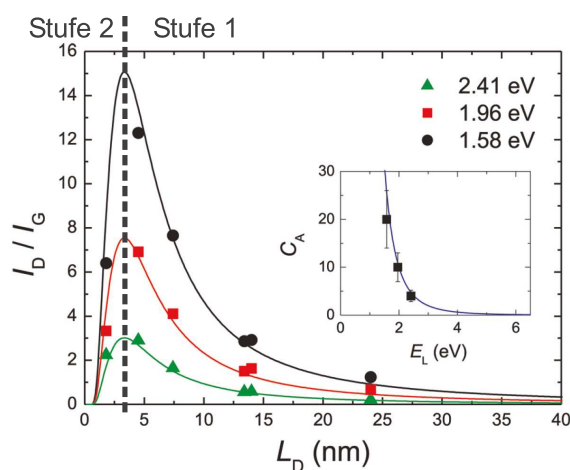


Abbildung 5.18.: 2-Stufenverlauf des I_D/I_G -Verhältnisses von SLG für verschiedene Defektdichten n_D durch Bestrahlung mit einfach geladenen Ionen (entnommen aus [127]), aufgetragen gegen den mittleren Abstand zwischen Defekten $L_D = \frac{1}{\sqrt{n_D}}$. Der Übergang zwischen beiden Stufen ist durch die gestrichelte Linie skizziert.

te erzeugte, steigende Unordnung wird anhand des Verlaufs von I_D/I_G als ein 2-Stufen-Verlauf beschrieben (siehe Abbildung 5.18). Dieser Verlauf wird meistens als Funktion von L_D aufgetragen, dem mittleren Abstand zwischen den Defekten, also $L_D = \frac{1}{\sqrt{n_D}}$ (Defektdichte n_D bzw. Fluenz F) [128, 126]. Stufe 1 beschreibt den Verlauf für niedrige Defektkonzentrationen, Stufe 2 den für große:

- Stufe 1: $I_D/I_G \propto \frac{1}{L_D^2} \propto n_D$
- Stufe 2: $I_D/I_G \propto L_D^2 \propto \frac{1}{n_D}$

Messdaten können entweder als Funktion der Defektdichte n_D (bzw. Fluenz F) oder als Funktion von L_D aufgetragen werden. In Stufe 1 steht I_D als Maß für die durch Defekte erzeugte Unordnung und nimmt mit n_D stark zu. I_D steigt ebenfalls mit n_D an, aber nur mit sehr geringer Steigung. I_{2D} sinkt mit zunehmendem n_D .

In Stufe 2 überlappen sich Defekte und die Intensität des D Peaks sinkt, da nun strukturell ungeordnete Bereiche (durch Defekte erzeugt) dominieren. Dahingegen bleibt I_D nahezu konstant, I_{2D} fällt weiter ab, wobei im Bereich des Übergangs (von Stufe 1 zu 2) die größte negative Steigung für I_{2D} zu verzeichnen ist. Über alle n_D und für beide Stufen bleibt I_G nahezu konstant, erst in Stufe 2 ist eine leichte Abnahme mit zunehmendem n_D zu verzeichnen.

Der Übergang zwischen den Stufen wird durch ein Maximum von I_D/I_G beschrieben (s. Abbildung 5.18). Für durch einfach geladene Ionen induzierte Fehlstellen liegt dieser Übergang bei $(I_D/I_G)_{\max} \approx 3$ (bei $E_L = 2,41$ eV) bzw. 7,5 (bei $E_L = 1,96$ eV) und tritt bei einem mittleren Defektabstand von $L_D = 2-5$ nm auf [127, 128] (s. Abbildung 5.18). Durch Modellrechnungen kann der gesamte Verlauf der Intensität nachvollzogen werden, welche aber bisher speziell für den Fall von Fehlstellen berechnet wurden. Hierzu gibt es eine Vielzahl von Arbeiten auf Graphen [200, 202, 164, 203, 204]. Somit ist es möglich, anhand der $I_D/I_G(L_D)$ -Verläufe, Defekte in Graphen zu quantifizieren. Dahingegen können sich für davon abweichende Defektarten unterschiedliche Verläufe ergeben, welche als Folge auch unterschiedliche Werte für das Maximum von I_D/I_G und die Position L_D des Maximums haben [201]. Eine Untersuchung des kompletten Kurvenverlaufs für HCI-induzierte Defekte könnte also im Vergleich zu dem bereits bekannten Verlauf hilfreiche Daten liefern.

In der hier durchgeführten Messreihe wurde die Defektdichte n_D auf der oben genannten Probe schrittweise durch wiederholte Bestrahlungszyklen erhöht. Ramanspektren wurden mit $E_L = 1,96$ eV aufgenommen. Die Spektrenanalysen lieferten den in Abbildung 5.17b abgebildeten Verlauf für $I_D/I_G(n_D)$. Mit zunehmender Defektdichte n_D bzw. Fluenz steigt das Intensitätsverhältnis für alle betrachteten Graphenlagen, der steigenden Unordnung in Stufe 1 entsprechend. Abweichungen einzelner Datenpunkte vom ansteigenden Verlauf sind auf die bereits angesprochene Unsicherheit in der Fluenz durch die Inhomogenität des Strahlprofils zurückzuführen (vgl. Abbildung 3.26a). In den einzelnen Kurven sind Unterschiede in der Steigung zu erkennen, sowohl für die Lagenzahl als auch für den Unterschied zwischen freistehendem und aufliegendem Graphen. Eine kleine La-

genanzahl (siehe SLG) zeigt größere Steigungen als eine große Lagenanzahl (siehe FLG). Desweiteren ist für freistehendes SLG eine größere Steigung zu beobachten als für aufliegendes SLG/SiO₂. Dieser Unterschied ist für BLG im Vergleich zu BLG/SiO₂ nicht zu erkennen, da die entsprechenden Werte für kleine Fluenzen nahezu perfekt übereinander liegen.

Vergleicht man den Verlauf der Intensitätsverhältnisse aus Abbildung 5.17b mit den Literaturdaten (siehe Abbildung 5.18, rot), kann aufgrund eines fehlenden klaren Maximums davon ausgegangen werden, dass die Stufe 2 des Verlaufs noch nicht erreicht ist. Ein klares Maximum würde eine Anpassung mit den Modellrechnungen und einen Vergleich mit den Daten der Defekterzeugung durch einfach geladene Ionen erleichtern. Die vorliegende Messreihe wurde nicht erweitert, da es für große Fluenzen im Bereich der freistehenden Graphenlage zu einem unerwarteten Einbruch des I_D/I_G -Verhältnisses kam (markiert durch den Kasten in Abbildung 5.17b). Nachdem die verwendete Probe für einige Zeit nicht im Vakuum gelegen hatte, wurde nach einer weiteren, kurzen Bestrahlung und folgender Kontrollmessung mit dem Ramanmikroskop dieser drastische Intensitätseinbruch festgestellt. Da die Intensität des *D* Peaks ausschließlich auf der Anwesenheit von Defekten beruht, ist davon auszugehen, dass ein Teil der bereits erzeugten Defekte ausheilen konnte. Dieser Ausheilprozess fand hauptsächlich auf freistehendem SLG statt. Auf freistehendem BLG ist lediglich ein verhältnismäßig geringer Signaleinbruch zu erkennen, wohingegen für die aufliegenden Graphenlagen kein solcher Effekt zu erkennen ist.

Durch zusätzliche Kontrollmessungen auf bestrahlten SLG/SiO₂-Proben, welche über eine lange Zeit an Luft gelagert wurden, konnte anhand gleich bleibender I_D/I_G -Verhältnisse bestätigt werden, dass zumindest die Defekte in SLG/SiO₂ stabil sind.

Ramanspektren in Fluenz-unabhängiger Darstellung

Bereits in Abschnitt 5.2.1 wurde ersichtlich, dass die durch HCl erzeugten Defekte in Graphen nicht aus einzelnen Fehlstellen bzw. kleineren Gitterdefekten bestehen, für welche der beschriebene 2-Stufenverlauf $I_D/I_G(n_D)$ (aus Experimenten mit einfach geladenen Ionen, Abbildung 5.18) berechnet wurde. Eine direkte Vergleichbarkeit unserer Daten mit diesen ist ohne ein definiertes Maximum des Verlaufs nicht gegeben. Zusätzlich besteht weiterhin wegen der in Abschnitt 3.6.3 beschriebenen Strahlinhomogenität eine Unsicherheit bezüglich der Fluenz. Stattdessen wird im Folgenden anhand der Intensitäten der Defektmoden *D* und *D'* versucht, Rückschlüsse hinsichtlich der Art der Defekte zu ziehen und mögliche Unterschiede zwischen verschiedenen Graphenlagen auszumachen. Die folgende Betrachtung ist unabhängig von der Fluenz und deshalb anwendbar auf die bereits ermittelten Daten.

Eckmann *et al.* [201] untersuchten anhand von gezielter Erzeugung unterschiedlicher Defektarten die Intensitätsverläufe der Defektmoden im Ramansignal. Dazu zählten sp³-artige Defekte, erzeugt durch Oxidierung, Hydrierung und Fluorierung in einer Plasmakammer. Diese wurden verglichen mit Ar¹⁺ erzeugten Fehlstellen und mit durch *anodic bonding* generierten Grenzflächen-Defekten. Unter ansteigender Defektdichte wurden die Intensitäten der Raman-Peaks beobachtet und analysiert. Die resultierten Spektren zei-

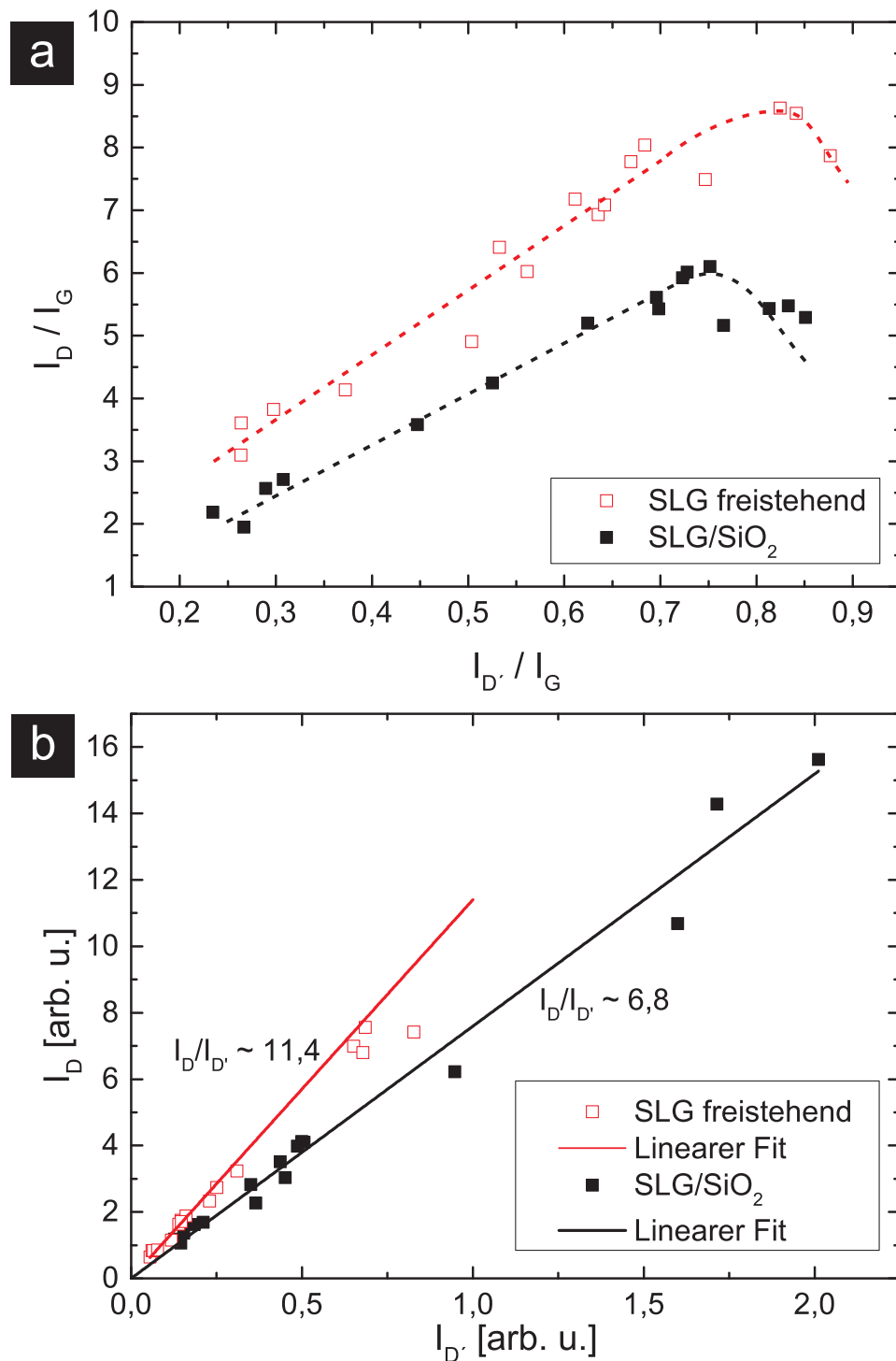


Abbildung 5.19.: Analyse der $I_D/I_{D'}$ -Verhältnisse der in 5.17 dargestellten Messreihe. In (a) skizziert die gestrichelte Linie den linearen Verlauf bis zu einem Abknicken. Der lineare Verlauf der Datenpunkte zeigt, dass noch Stufe 1 vorliegt. Daten in (b) wurden mit einem linearen Fit angepasst, wobei hierfür nur die Datenpunkte mit kleiner Defektdichte verwendet wurden, welche deutlich vor dem in (a) skizzierten Abknicken liegen.

gen einen Verlauf für $I_D/I_G(L_D)$, welcher mit dem bereits bekannten zweistufigen Verlauf vergleichbar ist. Um zwischen Defektarten eindeutig unterscheiden zu können, wurden die eigentlichen Defektmoden hinsichtlich ihrer Intensitäten im Detail untersucht. So wurde für eine Zunahme von I_D/I_G ebenso eine Zunahme von $I_{D'}/I_G$ (Stufe 1) ermittelt. Dieses Verhalten verschwindet in Stufe 2, da dort $I_{D'}$ nahezu konstant bleibt, während I_D drastisch abfällt. Als Folge davon ist ebenso bei einer Auftragung von I_D/I_G als Funktion von $I_{D'}/I_G$ eindeutig zwischen beiden Stufen unterscheidbar. Dieses wird nun für die in der hier vorliegenden Arbeit ermittelten Daten betrachtet. In Abbildung 5.19a sind die auf I_G normierten Verhältnisse der Defektmodenintensitäten für freistehendes und aufliegendes SLG aufgetragen. Ein nahezu linearer Verlauf ist zu erkennen, welcher sich für beide Lagen unterscheidet. Aufgrund der auch für große I_D vorliegenden Linearität befindet sich der Verlauf weiterhin in Stufe 1. Ein Übergang deutet sich aber durch ein Abknicken an und ist durch die gestrichelte Linie skizziert. Aus dem linearen Verlauf in Stufe 1 lässt sich mittels folgender Betrachtung zwischen mehreren Defektarten unterscheiden.

Im Rahmen der resonanten Raman-Theorie [205] sind die Intensitäten der Defektmoden von der Defektkonzentration bzw. -dichte n_D folgendermaßen abhängig:

$$I_D \propto A_D \cdot n_D \quad \text{und} \quad I_{D'} \propto B_D \cdot n_D \quad (5.1)$$

A_D und B_D sind Proportionalitätskonstanten, welche von der Art der Störung des Gitters abhängig sind, also im Prinzip von der Art des Defekts. Aus diesen Zusammenhängen ergibt sich ein von n_D unabhängiger Zusammenhang für die Intensitäten der Defekt-Peaks:

$$\frac{I_D}{I_{D'}} \propto \frac{A_D}{B_D} \quad (5.2)$$

Eine Auftragung der Daten aus Abbildung 5.17b in Form von I_D zu $I_{D'}$ ergibt also einen linearen Verlauf, dessen Proportionalitätskonstante $\frac{A_D}{B_D}$ von der Art der Defekte bestimmt ist. Abbildung 5.19b zeigt diese Linearität für freistehendes SLG und SLG/SiO₂. Die unterschiedlichen Steigungen auf beiden Materialien sind klar zu erkennen und weisen (laut Eckmann *et al.* [201]) auf unterschiedliche Defektarten hin. Lineare Anpassungen der Daten ergeben $I_D/I_{D'} \propto 11,4$ für SLG und $I_D/I_{D'} \propto 6,8$ für aufliegendes SLG/SiO₂. Hierfür wurden ausschließlich diejenigen Datenpunkte verwendet, welche deutlich vor dem in (a) skizzierten Abknicken liegen. Die ermittelten Proportionalitätskonstanten sind in Tabelle 5.1 zusammen mit den von Eckmann *et al.* [201] ermittelten Daten für verschiedene Defektarten eingetragen. Für die weiteren Lagen in Abbildung 5.17b wurden ebenfalls Werte für $\frac{A_D}{B_D}$ ermittelt, welche nicht grafisch dargestellt, aber in der Tabelle eingetragen sind. Bei einem Vergleich der Daten liegt es nahe, die durch HCI erzeugten Defekte (HCI \rightarrow SLG/SiO₂: $\frac{A_D}{B_D} = 6,8$) wegen der nahezu identischen Konstante mit den von Eckmann untersuchten Fehlstellen ($\frac{A_D}{B_D} = 7$) zu vergleichen. Dieses ist aber, wie im Folgenden erläutert wird, nicht ohne Weiteres möglich. Eckmann benutzte eine Energie von $E_L = 2,41$ eV (514.5 nm) als Anregung der Ramanprozesse. In der vorliegenden Arbeit wurde ein roter Laser mit einer Anregungsenergie von $E_L = 1,96$ eV (633 nm) benutzt. Aus diversen Experimenten zu Ramanspektren von Graphen ist bekannt, dass die Intensität der *D* Mode

Defektart	Eckmann	diese Arbeit
sp^3	13	
Fehlstellen	7	
HCI \rightarrow SLG		11,4
HCI \rightarrow SLG/SiO ₂		6,8
HCI \rightarrow BLG		5,4
HCI \rightarrow BLG/SiO ₂		5,3
HCI \rightarrow FLG		4,3

Tabelle 5.1.: Proportionalitätsfaktoren von $I_D/I_{D'}$ aus Eckmann *et al.* [201] und den Messungen dieser Arbeit.

(verglichen mit I_G) mit der Anregungsenergie des Lasers E_L skaliert [165, 127, 164]. I_D/I_G verringert sich mit steigendem E_L . Dahingegen gibt es keine aussagekräftigen Daten hinsichtlich der E_L -Abhängigkeit der Intensität der D' Mode. Vergleiche mit E_L -abhängigen Ramanspektren aus diversen Arbeiten lassen vermuten, dass $I_{D'}$ (im Verhältnis zu I_G) ebenfalls mit steigendem E_L abnimmt, und zwar in stärkerem Maße als I_D . Somit ergäbe sich qualitativ für zunehmendes E_L eine Zunahme von $I_D/I_{D'}$, welche aber hier nicht quantifiziert werden kann. Als Folge davon müssten entweder die Werte $I_D/I_{D'}$ dieser Arbeit hochskaliert oder die Werte von Eckmann [201] entsprechend verkleinert werden, um sie vergleichbar zu machen.

Aufgrund der bisherigen Messdaten auf Graphen (siehe Abschnitt 5.2.1), lassen sich aber kleinere Defekte wie Fehlstellen ausschließen. Auf dieser Basis sind die hier ermittelten Proportionalitätskonstanten im Vergleich zu Daten von Eckmann zu klein. Da der Einfluß von E_L auf die Proportionalitätskonstanten hier nicht abgeschätzt werden kann, werden im Folgenden ausschließlich die Werte der Experimente aus dieser Arbeit für die verschiedenen Lagen untereinander verglichen und diskutiert. Dabei wird in erster Linie der Unterschied zwischen freistehendem SLG und SLG/SiO₂ diskutiert, welcher für BLG und BLG/SiO₂ nicht vorliegt (s. Tabelle 5.1). Zudem werden die mit zunehmender Lagenzahl abnehmenden Werte für die Proportionalität $\frac{A_D}{B_D}$ diskutiert.

Mit zunehmender Defektgröße und zunehmender Schädigung des Gitters wird ein Anstieg der Proportionalitätskonstante erwartet. Mit ansteigender Konstante wird aber auch eine Verschiebung des Maximums im $I_D/I_G(n_D)$ -Verlauf erwartet. Hierbei steigt zum einen der maximale Wert für I_D/I_G , zum anderen vergrößert sich der Wert für n_D , bei dem das Maximum auftritt. Das kann eine Erklärung dafür sein, warum in Abbildung 5.17b) auch für sehr große Werte bis $I_D/I_G \approx 8,5$ noch kein Maximum zu beobachten war.

Eine Ursache für den Proportionalitätsunterschied zwischen freistehendem und aufliegendem SLG mag in der lateralen Ausdehnung der Defekte liegen, welche für freistehendes SLG eventuell größer ist. Durch den verursachten, größeren Schaden im Gitter würde des-

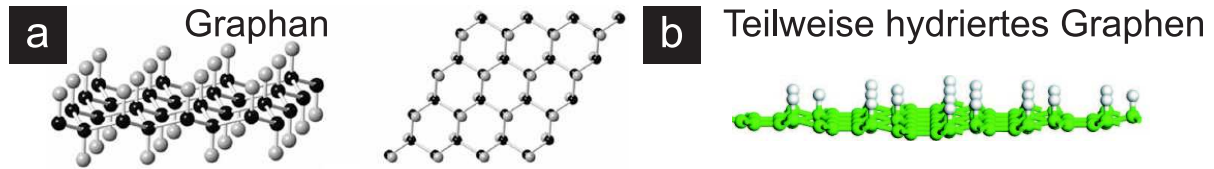


Abbildung 5.20.: (a) Theoretische Vorstellung einer Graphan-Schicht aus der Seitenansicht (links) und Sicht von oben (rechts); C Atome in schwarz, H Atome in weiß, entnommen aus [206]. (b) Schema einer teilweise hydrierten Graphenschicht (C in grün, H in weiß), entnommen aus [144].

halb eine größere Proportionalitätskonstante als für Defekte auf aufliegendem SLG/SiO₂ resultieren. Eine ähnliche Argumentation kann für die Verringerung der Proportionalitätskonstante mit zunehmender Lagenzahl angebracht werden, wenn nur die auf SiO₂ aufliegenden Lagen betrachtet werden. Die Konstanten aus Tabelle 5.1 sinken von 6,8 für SLG/SiO₂ auf 5,4 für BLG/SiO₂ und auf 4,3 für FLG, obwohl diese Lagen identisch bestrahlt wurden und von der gleichen resultierenden Defektart auszugehen ist. Aus dem Vergleich der AFM-Daten zwischen Defekten auf SLG/SiO₂ und FLG in Abbildung 5.10 wird deutlich, dass mit zunehmender Lagenzahl die Durchmesser der Defekte sinken. Somit wäre eine geringere Proportionalitätskonstante durch einen geringeren (lateralen) Schaden plausibel.

Die in diesem Abschnitt präsentierte Bestrahlung wurde für feste Werte von E_{pot} und E_{kin} durchgeführt, wobei nur die Fluenz variiert wurde. Eine gezielte Erzeugung größerer Defekte durch z.B. größere E_{pot} oder kleinere E_{kin} (siehe Abschnitt 5.2.1) könnte in diesem Zusammenhang weitere Erkenntnisse bringen. Falls sich Proportionalitätskonstanten ändern würden, könnte man diese auf einen veränderten Defektdurchmesser zurückführen. Da diese Art der Auftragung unabhängig von der Fluenz bzw. Defektdichte ist, könnten wenige Messpunkte mit steigender Defektdichte eine Analyse der Proportionalität zulassen. Als Folge dieser Untersuchungen könnte möglicherweise auch auf den schwierig zu messenden Defektdurchmesser auf freistehendem SLG zurückgerechnet werden. Gleichzeitig würde auch die Frage beantwortet werden, ob auch die mit der Lagenzahl sinkenden Proportionalitäten auf die Reduzierung des Defektdurchmessers zurückzuführen sind.

Berücksichtigt man die in Abschnitt 5.2.1 erlangten Hinweise zur Erzeugung von chemisch modifiziertem Graphen durch HCl-Einschläge, ergibt sich eine weitere mögliche Ursache für den Unterschied in $\frac{A_D}{B_D}$ zwischen freistehendem SLG und aufliegendem SLG/SiO₂. Die chemische Modifikation von Graphen durch Fremdatome wird durch die Entstehung von gebrochenen Bindungen zwischen den C-Atomen möglich. So können sich z.B. H-Atome bzw. Ionen eines auf dem Graphen befindlichen Wasserfilms an die C-Atome binden. Dieses ist für freistehendes Graphen auf beiden Seiten der Lage möglich, wohingegen im Falle des aufliegenden Graphens das Substrat eine zweiseitige Wechsel-

wirkung eher verhindert. Somit wäre der effektive Schaden pro Defekt (im Ramansignal) auf freistehendem SLG wegen der ungestörten, zweiseitigen Bindungsmöglichkeiten deutlich größer (I_D/I_G größer). Ein weiteres Indiz dafür ist der fehlende Unterschied in der Proportionalität zwischen freistehendem BLG und aufliegendem BLG/SiO₂. Falls angenommen wird, dass sich HCI-induzierte Defekte ausschließlich in der obersten Lage befinden, so wäre im Falle von freistehendem BLG keine zweiseitige Adsorption möglich (da kein Defekt in der unteren Lage entstanden ist) und es gäbe keinen Unterschied zu aufliegendem BLG/SiO₂.

Im Falle einer zweiseitigen Adsorption besteht die Möglichkeit, dass für freistehendes SLG bevorzugt „Graphan“ entsteht [143] (vgl. Abbildung 5.20a). Graphan besteht aus mit H gesättigtem SLG, wobei jedes zweite C Atom einer Seite mit H gebunden ist, so dass eine vollständig sp³-hybridisierte Struktur resultiert [19]. Für aufliegendes SLG/SiO₂ würde die einseitige Adsorption eher zu teilweise hydriertem Graphen führen, welches als Störung im ursprünglichen sp²-Gitter wirkt [207] (s. Abbildung 5.20b)

In einer Arbeit von Elias *et al.* wurden Graphenlagen mit Defekten angereichert, die ebenfalls mittels Ramanmikroskopie auf ihren Schaden hin untersucht wurden. Die Untersuchung wurde sowohl auf SLG/SiO₂ und BLG/SiO₂ als auch auf freistehenden Lagen durchgeführt. Defekte wurden gezielt in einer Plasmakammer unter Wasserstoff-Atmosphäre initiiert. Es stellte sich heraus, dass SLG im Vergleich zu BLG einen deutlich größeren Schaden im Ramansignal aufweist. Ebenso liefert freistehendes SLG im Vergleich zu aufliegendem SLG deutlich größeren Schaden im Ramansignal. Beide Aussagen decken sich mit den in dieser Arbeit ermittelten Daten. Elias geht für nicht freistehendes SLG davon aus, dass die ursprünglich nur beidseitig erlaubte Adsorption von H durch die Anwesenheit von Welligkeiten (*ripple structures*) zwischen SLG und Substrat auch für aufliegendes SLG/SiO₂ ermöglicht wird. Mit größerer Lagenzahl von Graphen nimmt diese Welligkeit ab (siehe auch [195]). Somit würde auch im gleichen Zuge für höhere Lagen die Möglichkeit der H-Adsorption abnehmen, was eine Abnahme des detektierbaren Schadens im Ramansignal zur Folge hat. Eine mögliche Folge könnte die in dieser Arbeit beobachtete Abnahme von $\frac{A_D}{B_D}$ für zunehmende Lagenanzahlen sein. Ebenso ist aber auch im Falle der Defekterzeugung durch HCI denkbar, dass Defekte nur in der obersten Lage auftreten. Im Falle von mehrlagigem Graphen würden unbeschädigte „untere“ Lagen ausschließlich einen Beitrag zum *G* Peak liefern und nicht zum *D* Peak, so dass das Verhältnis I_D/I_G mit größerer Lagenzahl bei gleicher Bestrahlung (und gleicher Defektart) abnimmt.

Die chemische Modifikation mit Fremdatomen ist auch bei den vorliegenden Untersuchungen mittels Ramanmikroskopie eine plausible Erklärung bezüglich der Natur der beobachteten Defekte. Bereits in Abschnitt 5.2.1 wurde wegen der fehlenden topographischen Strukturen im FFM die Entstehung von C-H Bindungen gefolgert, wobei C-O Bindungen ausgeschlossen wurden. Diese Annahme bestätigt sich auch im Vergleich mit Ramanspektren zu gezielt erzeugten C-O bzw. C-H Bindungen in Graphen [191, 188]. Die Ramanspektren nach C-O Anreicherung sind typischerweise deutlich „verrauschter“ und insgesamt intensitätsschwach, wohingegen nach C-H Anreicherung ein stets klares

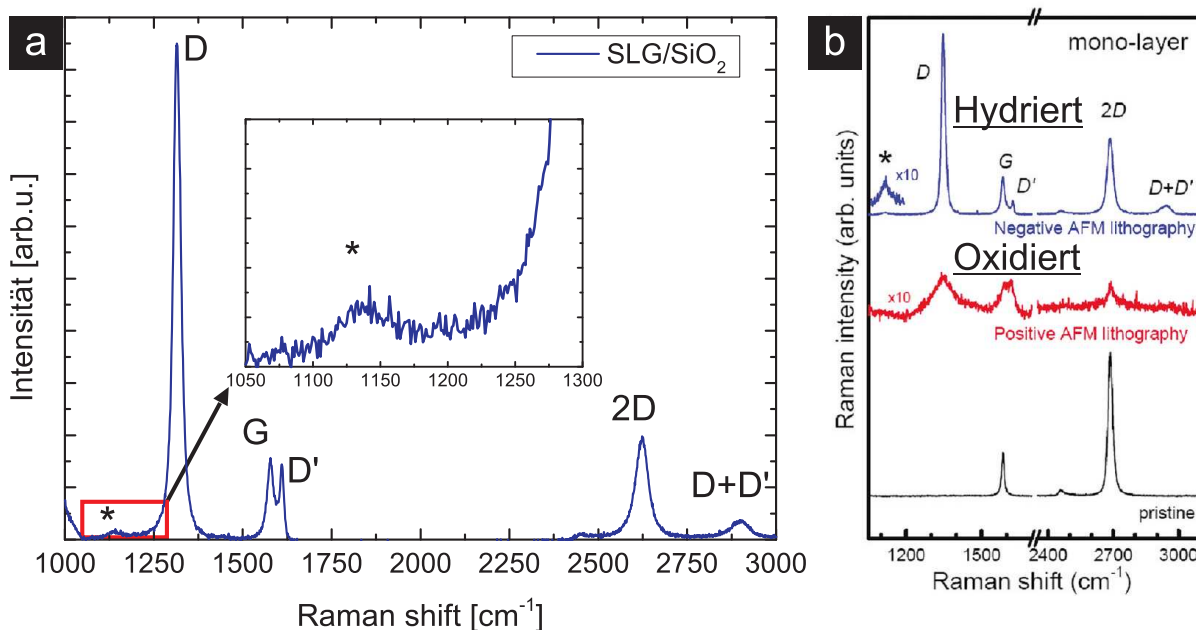


Abbildung 5.21.: (a) Erweitertes Ramanspektrum (bei $E_L = 633$ nm) der Bestrahlungsreihe aus Abbildung 5.17 für SLG/SiO₂. Eine zusätzliche Defektmode *, erzeugt durch HCl-Bestrahlung, auf SLG/SiO₂ liefert Hinweise auf hydriertes Graphen [191, 208, 209]. Diese Mode ist ebenso für freistehendes SLG sichtbar, dahingegen aber nicht für mehrlagiges Graphen nach gleichen Bestrahlungsbedingungen. (b) Ramanspektrum auf SLG/SiO₂ nach Hydrierung und Oxidierung mittels AFM-Lithographie von Byun *et al.* [191]. Ein Vergleich mit den Ramanspektren der hier vorliegenden Arbeit (a) gibt Hinweise auf eine HCl-induzierte Hydrierung.

und eindeutiges Spektrum zu verzeichnen ist (Abbildung 5.21b). Letztere sind eindeutig vergleichbar mit denen nach HCl-Bestrahlungen. Selbst bei sehr hohen, erzeugten Defektdichten im Zuge der Fluenz-abhängigen Bestrahlungsreihe (Abbildung 5.17b) waren die Signale charakteristisch klar und nicht vergleichbar mit C-O dominierten Ramanspektren.

Das Auftreten einer weiteren, wenig beachteten und erforschten Defektmode bei 1116 cm^{-1} liefert ebenfalls Hinweise auf die Entstehung von hydriertem Graphen durch die HCl-Bestrahlung. Diese Mode wird vorläufig mit * gekennzeichnet und ist in anderen Arbeiten nach einer Hydrierung von Graphen, nicht aber nach einer Oxidierung zu beobachten [209, 191, 208]. Aus Untersuchungen an Diamant-Proben schlussfolgerte Ferrari [209], dass diese zusätzliche Mode eine Kombination aus C-C Streckschwingungen und C-H Kippschwingungen beschreibt. Dabei ist jeweils ein H-Atom an ein C-Atom gebunden. Damit wird diese Mode zu einem Indikator für die Präsenz von Wasserstoff innerhalb des Graphengitters und kann diese auch für das mit HCl bestrahlte Graphen belegen. Da der entsprechende Wellenzahlenbereich der *-Mode üblicherweise aus messtechnischen Gründen nicht erfasst wird, ist in Abbildung 5.21a nur ein einzelnes Spektrum exemplarisch für in dieser Arbeit bestrahltes SLG/SiO₂ dargestellt. Die *-Mode ist für eine Anregung mit 633 nm bei ca. 1140 cm^{-1} zu beobachten und tritt nicht für unbestrahltes Graphen auf. Die Verschiebung der Position resultiert aus der unterschiedlichen

Anregungsenergie des Lasers, welche in den Referenzen [191, 208] jeweils 514 nm betrug. Eine zusätzliche Untersuchung der Probe aus Abbildung 5.21a mit einem 514 nm Laser lieferte ebenfalls eine Position der *-Mode bei ca. 1116 cm^{-1} , welche aber hinsichtlich der Intensität weniger stark ausgeprägt war. Ferrari beobachtete eine Dispersion der Position der Mode mit der Laseranregung, welche mit den hier ermittelten Daten konsistent ist. Die *-Mode konnte auf der hier untersuchten Probe ausschließlich für SLG (freistehend und aufliegend), nicht aber für mehrlagiges Graphen beobachtet werden. Dies passt zu der bereits beobachteten Tendenz, dass die Defektmoden für mehrlagiges Graphen nach gleichen Bestrahlungsbedingungen generell weniger stark ausgeprägt sind.

Ramanmessungen nach Temperaturbehandlung

Nachdem sich zahlreiche Hinweise ergaben, dass die durch die Bestrahlung erzeugten Defekte vermutlich eine Form von hydriertem Graphen darstellen, wurden Temperaturabhängige Messreihen in Kombination mit Ramanspektroskopie begonnen. Aus diversen Publikationen geht hervor, dass an Graphen gebundene Wasserstoff-Atome nur relativ schwache Bindungsenergien besitzen, welche unter Temperaturzufuhr gebrochen werden können [208, 194, 195], so dass es zur Desorption des Wasserstoffs kommt. Für teilweise hydriertes Graphen werden Bindungsenergien von ca. 0,7 eV [210, 211, 212] erwartet, wohingegen für vollständig hydriertes Graphen aufgrund der stabileren, echten sp^3 -Struktur größere Bindungsenergien erwartet werden.

Eine mit Xe^{30+} bei $E_{\text{kin}} = 260 \text{ keV}$ bestrahlte Probe aus SLG/ SiO_2 wurde mittels Ramanspektroskopie untersucht und anschließend auf einer konventionellen Heizplatte an Luft für eine Stunde lang auf ca. 100°C erhitzt. Anschließend wurde wiederum ein Ramanspektrum aufgenommen, woraufhin erneut mehrere Heizvorgänge und Ramanuntersuchungen bei größerer Temperatur (200°C und 300°C) durchgeführt wurden. In Abbildung 5.22 sind die aufgenommenen Spektren abgebildet. Bereits nach der Heizprozedur bei 100°C ist eine Verringerung der Defekt-Moden im Vergleich zum Referenzspektrum zu erkennen, welche auf einen Ausheilvorgang der Defekte in Graphen schließen lässt. Diese Verringerung setzt sich bei den weiteren Heizprozeduren fort, wobei die Verringerung der Intensitäten der Defektmoden bei größerer Temperatur ebenfalls zunimmt. Im Inset sind die Verhältnisse von I_D/I_G für die Messung nach jedem Heizvorgang mit ansteigender Temperatur abgebildet. Der ermittelte Verlauf lässt sich qualitativ mit dem von Ryu *et al.* [195] vergleichen. In deren Untersuchungen zu gezielt erzeugten C-H Defekten in Graphen wurde ebenfalls ein Ausheilvorgang anhand von Ramanspektren bei milder Wärmezufuhr (100°C) beobachtet.

Nach Wärmezufuhr bei 300°C sind Veränderungen des Ramanspektrums über Verbreiterungen einzelner Peaks (G , D') zu beobachten, welches sich möglicherweise auf strukturelle Veränderungen der Graphenlage zurückführen lässt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Graphen bei einer bestimmten Wärmezufuhr aktiviert wird und mit der Umgebung reagiert. Da diese exemplarische Messreihe an Luft durchgeführt wurde, ist eine Reaktion mit Sauerstoff oder anderen Restgasen nicht ausgeschlossen, welche eine derartige Abweichung des Ramanspektrums von einem idealen Graphenspektrum bewirken. Ein Vergleich zu dem in Abbildung 5.21b abgebildeten Ramanspektrum an oxidiertem

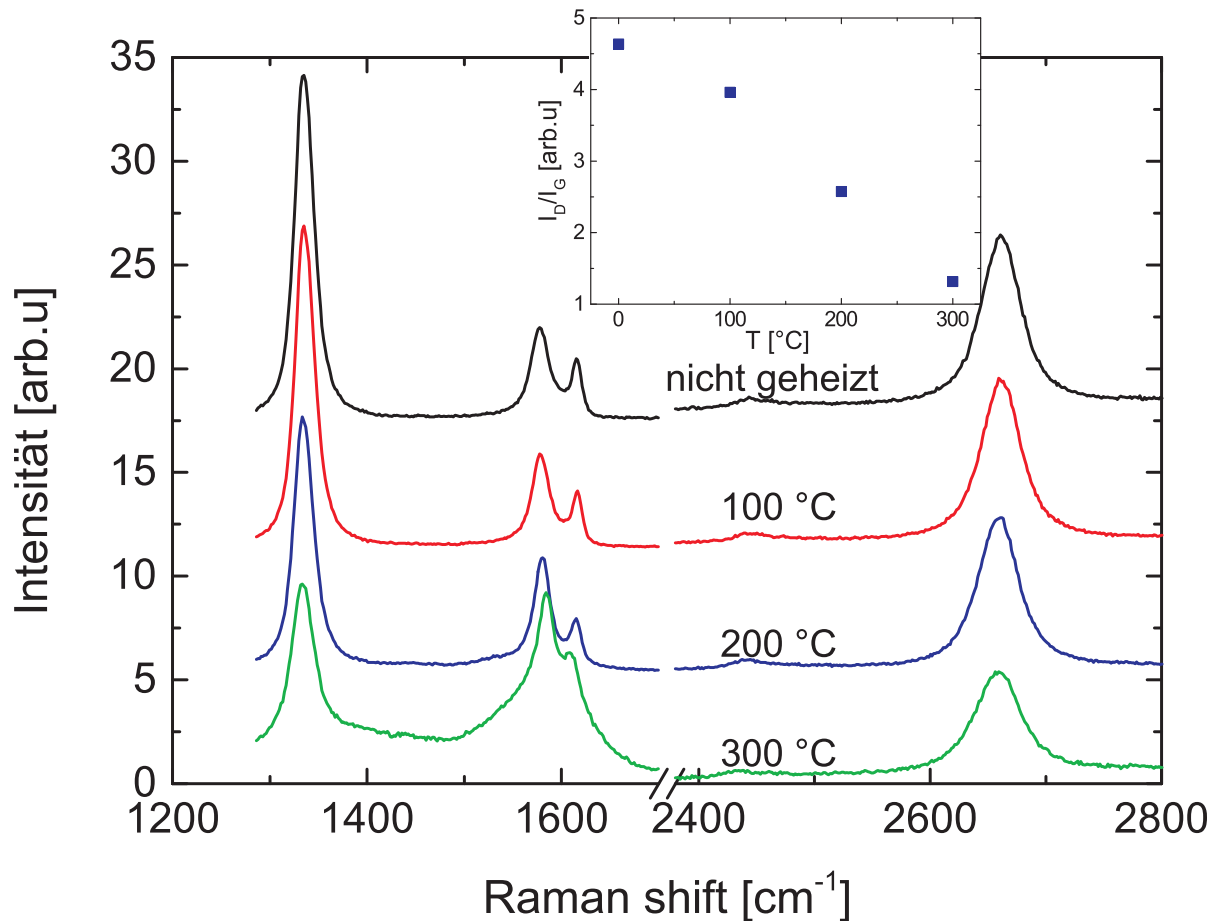


Abbildung 5.22.: Ramanspektren an einer bestrahlten SLG/SiO₂-Probe nach mehreren Ausheizvorgängen (schwarz dient als Referenz und ist nicht wärmebehandelt). Die Probe wurde jeweils für eine Stunde auf der jeweiligen Temperatur gehalten, anschließend wurde jeweils ein Spektrum aufgenommen. Die Intensitäten der Defekt-Peaks, I_D und $I_{D'}$, verringern sich jeweils im Vergleich zu der vorherigen Ramanmessung. Im Inset ist das Verhältnis I_D/I_G als Funktion der Temperatur aufgetragen. Nach Behandlung bei 300°C ist eine erhebliche Veränderung des Spektrums als Verbreiterung einzelner Peaks zu beobachten, welche eine strukturelle Veränderung des Graphens impliziert.

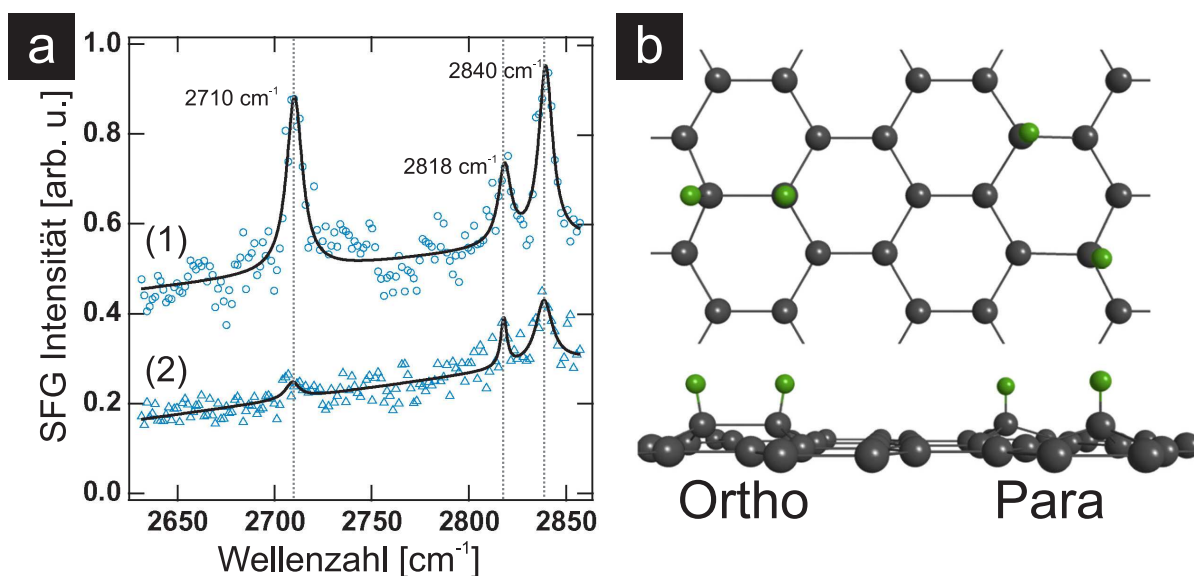


Abbildung 5.23.: (a) Messsignale der SFG-Spektroskopie auf einer mit Xe^{30+} bei $E_{\text{kin}} = 260$ keV bestrahlten SLG/ SiO_2 -Probe an verschiedenen Positionen auf der Probe. (1) Spektrum im Bereich höherer Fluenz, (2) Spektrum im Bereich niedriger Fluenz. Ein Vergleichsspektrum am unbestrahlten Randbereich der Probe ergab keine Peaks. Drei Peaks heben sich vom nicht-resonanten Untergrund ab bei 2710 cm^{-1} , 2818 cm^{-1} und 2840 cm^{-1} , welche die Präsenz von C-H Bindungen belegen. (b) Mögliche Bindungskonfigurationen der Wasserstoff-Atome (grün) in einem Graphengitter, entnommen aus [211]

Graphen von Byun *et al.* bestätigt diese Vermutung. Um detailliertere Informationen bezüglich der Bindungsart von Wasserstoff auf Graphen zu erlangen, sind weiterführende Temperatur-abhängige Experimente unter kontrollierten Bedingungen notwendig. So müssten die Heizvorgänge entweder im Vakuum oder unter Schutzgas (z.B. Argon) durchgeführt werden.

Summenfrequenzgeneration in chemisch modifiziertem Graphen

In Kooperation mit der AG Hasselbrink der Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen wurden Messungen mittels Schwingungsspektroskopie der Summenfrequenzgeneration (SFG) durchgeführt. Diese Methode ist eine Kombination aus Raman- und Infrarotspektroskopie und basiert auf nichtlinearen optischen Effekten zweiter Ordnung [213, 214]. Auf dem zu untersuchenden Material werden zwei Laserstrahlen zeitlich und räumlich resonant überlagert, so dass das Probensystem in einen virtuellen Zustand angeregt wird. Als Folge der Relaxation dieses Zustandes entsteht ein Summenfrequenzsignal aus der Summe beider Anregungsfrequenzen. Üblicherweise wird ein grüner Laser (532 nm) zur konstanten Anregung von Ramanmoden verwendet, mit welchem ein weiterer gepulster und in der Frequenz durchstimmbarer Laser im Infrarotbereich überlagert wird. Befindet sich nun bei einer bestimmten Frequenz des durchgestimmten Lasers eine Resonanzfrequenz des Probensystems, entsteht eine resonante Vergrößerung des SFG-Signals.

Das SFG-Signal beinhaltet zudem einen nicht-resonanten Untergrund. Um deutliche Ausschläge bei entsprechenden resonanten Prozessen zu erlangen, sind hohe Laserintensitäten notwendig, wodurch der Wirkungsquerschnitt erhöht wird. Weiterführende und detaillierte Zusammenfassungen dieser aufwändigen Methode sind in [213, 214] zu finden.

In Abbildung 5.23a befindet sich ein erstes Ergebnis der SFG-Experimente, gemessen an einer mit Xe^{30+} bei $E_{\text{kin}} = 260$ keV bestrahlten SLG/ SiO_2 -Probe. Es sind drei Peaks zu erkennen, die sich deutlich vom nicht-resonanten Untergrund des SFG-Signals abheben. Spektrum (1) wurde an einer bestrahlten Position auf der Probenoberfläche gemessen, wobei Spektrum (2) an einer Position gemessen wurde, auf welcher sich eine geringere Ionenfluenz einstellte. In Vergleichsspektren auf unbestrahlten Bereichen der Probe (am Rand) und ebenso auf einer unbestrahlten Referenzprobe konnten keine Peaks beobachtet werden. Die Peaks in Abbildung 5.23 wurden mit Lorentz-Funktionen angepasst, woraus die Schwingungsfrequenzen bei 2710 cm^{-1} , 2818 cm^{-1} und 2840 cm^{-1} extrahiert werden konnten. Zur Interpretation der Daten wird ein Vergleich mit Arbeiten von Kim *et al.* auf Graphen/Iridium(111) gezogen [211, 212]. Dort wurden gezielt C-H Bindungen in Graphen/Ir(111) erzeugt, woraufhin deren Schwingungsmoden im Vakuum mittels SFG-Spektroskopie untersucht wurden. Es wurden mehrere resonante Peaks beobachtet, deren Ursprung in Kombination mit theoretischen Rechnungen zugeordnet werden konnte. So ermittelte man für C-H Bindungen in Form eines Ortho-Dimeres eine Schwingungsfrequenz von 2563 cm^{-1} , für ein Para-Dimer eine Frequenz von 2716 cm^{-1} und in fortführenden Experimenten für eine sp^3 -Struktur eine Frequenz von 2847 cm^{-1} . Die Positionen der Wasserstoff-Atome in Ortho- und Para-Konfiguration sind in Abbildung 5.23b skizziert. Eine sp^3 -Struktur meint in diesem Fall eine beidseitige Bindung der Graphenschicht mit Wasserstoff als Form von Graphan (vgl. Abbildung 5.20). Aus dem Vergleich der Daten

	$\nu\text{ [cm}^{-1}\text{]}$		
	Para	Ortho	sp^3
Kim <i>et al.</i>	2563 [211]	2716 [211]	2847 [212]
diese Arbeit	–	2710	2840

Tabelle 5.2.: Vergleich der Frequenzen der in dieser Arbeit auf SLG/ SiO_2 ermittelten SFG-Peaks mit Daten von Kim *et al.* [211, 212] auf SLG/Ir(111). Die in der hier vorliegenden Arbeit ermittelten Moden passen zu denen des Ortho-Dimers und der sp^3 -Struktur.

lässt sich eindeutig folgern, dass durch die HCl-Bestrahlung ebenfalls C-H Bindungen entstanden sind. Es liegt nur eine geringe, konstante Verschiebung der hier ermittelten Frequenzen zu denen der Ortho-Konfiguration und der sp^3 -Konfiguration (s. Tabelle 5.2) vor. Diese Verschiebung kann vermutlich mit den unterschiedlichen Auflageeigenschaften auf den beiden Substraten (SiO_2 in dieser Arbeit, Ir(111) in [211, 212]) erklärt werden. Lediglich die Schwingung des Para-Dimers konnte bisher nicht beobachtet werden, da diese in einem anderen Messbereich des Spektroskops liegen, welcher noch nicht systematisch analysiert werden konnte. Dennoch lassen sich aus hier ermittelten SFG-Daten eindeutige Belege für die Präsenz von Wasserstoff-Graphen-Bindungen extrahieren, welche durch den Einfall von hochgeladenen Ionen erzeugt werden.

Eine Ergänzung durch weitere Messmethoden ist dennoch sinnvoll und hilfreich zur weiteren Untersuchung der Defekte. Außerdem könnten Messungen der elektronischen Struktur der Defekte (z.B. STM/STS) weitere Aufschlüsse liefern, da sich für chemisch modifiziertes Graphen eine Bandlücke öffnet [144]. So ist z.B. für Graphen bekannt, dass es eine verhältnismäßig große Bandlücke ($E_G = 3,5\text{--}3,7\text{ eV}$) besitzt [143], wohingegen nur auf einer Seite mit H gebundenes SLG eine geringe Bandlücke von $0,43\text{ eV}$ besitzt [187]. Im folgenden Abschnitt werden Ergebnisse weiterer Methoden präsentiert. Anschließend folgt ein Überblick dieses Abschnitts im Rahmen einer Zusammenfassung der Resultate dieser Arbeit (s. Seite 140).

5.2.4. Weitere Untersuchungsmethoden an Graphen

In den vorangegangenen Abschnitten dieser Arbeit konnten die Defekte in Graphen als C-H Modifikationen identifiziert werden. Diese wurden prinzipiell auf allen Lagenanzahlen erzeugt, wobei sich möglicherweise Unterschiede in der Ausprägung und Konfiguration einstellen. Besonders zwischen freistehendem SLG und aufliegendem SLG könnte ein Unterschied hinsichtlich der Struktur und Ausprägung der Modifikation bestehen.

Um zusätzliche Hinweise bzw. neue Erkenntnisse über die Eigenschaften der Defekte in Graphen zu erlangen, wurden alternative Analysemethoden (XPS, SEM, TEM) herangezogen. Diese wurden bereits durchgeführt, bevor eindeutige Erkenntnisse zu C-H Bindungen erlangt werden konnten, so dass in diesem Abschnitt eher die Schwierigkeiten und Probleme einzelner Methoden exemplarisch erläutert werden sollen.

XPS

Mit Hilfe der Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS) lassen sich die Bindungsenergien der energetisch tief liegenden Zustände von Materialien analysieren. Im Fall von SLG bestehen diese idealerweise aus den Energien der sp^2 -artig gebundenen C Atomen und bilden z.B. für die $1s$ Zustände bei $E_B \approx 284,8\text{ eV}$ einen Peak im XPS-Signal [215, 216, 217]. Die Bindungsenergie dieses Peaks ist von der Wechselwirkung des Graphens mit dem Substrat und somit auch von dem Substratmaterial abhängig [218]. Aufgrund unterschiedlicher Bindungsenergien von sp^2 - und sp^3 -artigen Bestandteilen lassen sich beide lediglich über eine Verbreiterung des C $1s$ -Peaks nachweisen, da sie wegen des geringen Abstands von $0,5\text{ eV}$ schwierig zu trennen sind. So ließe sich prinzipiell das Verhältnis der beiden Hybridisierungen der Probe anhand der Intensität der Beiträge ermitteln, wie es z.B. auch für hochwertiges Graphit (HOPG) der Fall ist. Für HOPG wurde bereits ein ähnliches Experiment von Wang *et al.* im Rahmen von Bestrahlungen mit HCl verfolgt [125], wobei eine (durch die HCl-Bestrahlung verursachte) Verlagerung des C $1s$ Peaks zu höherer Bindungsenergie beobachtet werden konnte, welche auf einen zunehmenden Anteil an sp^3 -Bindungen zurückgeführt wurde.

Dahingegen lassen sich chemische Modifikationen durch Adatome wie O, H, oder F eher identifizieren und nachweisen. Diese erzeugen jeweils leicht verschobene (wenige eV) Sa-

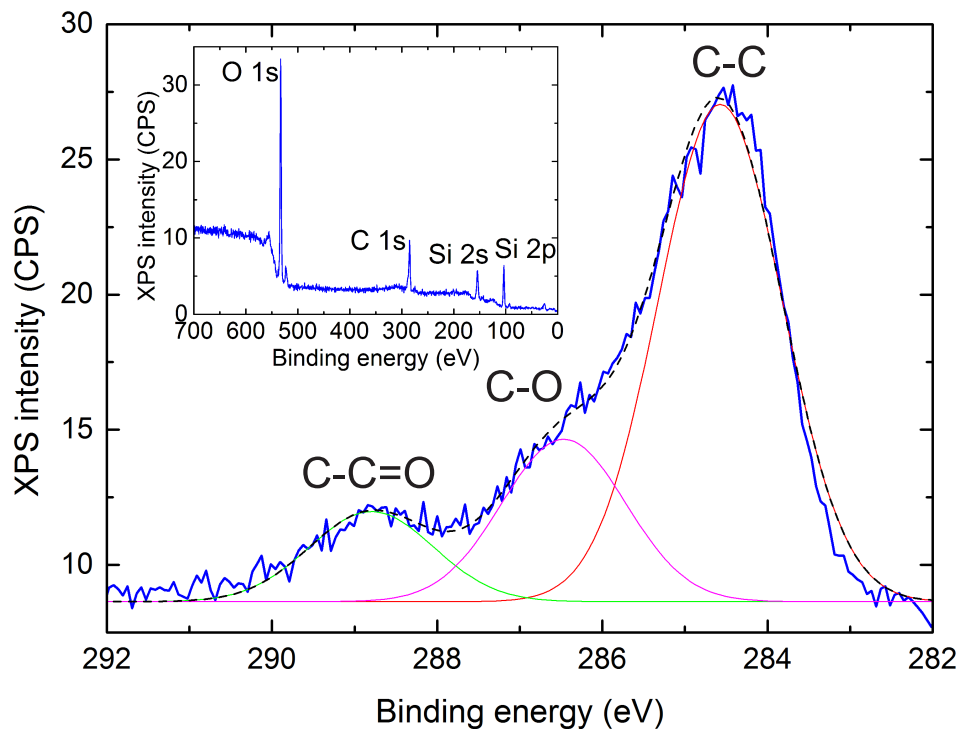


Abbildung 5.24.: XPS-Analyse der C 1s-Bindungen von unbestrahltem CVD-Graphen (SLG/SiO₂) zeigt Anteile von O-Bindungen mit Graphen. Zusätzlich ist ein breites Spektrum eingefügt, in welchem alle relevanten Beiträge des Probensystems (Si, O, C) zu sehen sind.

tellitenpeaks von C 1s [188, 189, 207, 219, 220], welche auch eindeutig getrennt werden können. Zudem kann über die entsprechenden 1s-Peaks der Adatome (siehe kleines Spektrum in Abbildung 5.24) und deren Intensitäten auf den Anteil der Adatome geschlossen werden. Sowohl sp^3 - als auch chemisch modifizierte Bindungen besitzen größere Bindungsenergien als der C 1s sp^2 -Peak.

XPS-Messungen wurden von Herrn Diplom-Physiker Ulrich Hagemann aus der AG Nienhaus der Universität Duisburg-Essen durchgeführt, um Erkenntnisse über die Natur der durch HCl erzeugten Defekte in Graphen zu gewinnen. Da einzelne Graphenflocken auf SiO₂/Si-Substraten wegen der geringen Ausdehnung für diese Untersuchungen nicht in Frage kommen, wurden die Messungen an dem bereits auf Seite 66 verwendeten, kommerziell erhältlichen CVD-Graphen durchgeführt. In Abbildung 5.24 ist exemplarisch eine Referenzmessung abgebildet, aus welcher ein grundsätzliches Problem der CVD-Graphen-Proben hervorgeht. Bereits vor der Bestrahlung existieren Satellitenpeaks des C 1s Peaks, welche vermutlich durch C-O Bindungen und somit durch Wechselwirkungen mit dem Substrat zu Stande kommen [215]. Durch drei Gaussfunktionen lässt sich die Kurve nachbilden. Aus den Positionen der Gauss-Peaks lassen sich für die entsprechenden Bindungsenergien im Vergleich mit der Literatur die Bindungstypen als C-C, C-O und C-C=O identifizieren [217, 215, 221].

Diese Ausgangssituation macht eine Identifizierung von eventuell durch die Bestrahlung entstandenen zusätzlichen, chemischen Bindungen schwierig. Da alle hierfür relevanten

Peaks in diesem Energiebereich liegen (z.B. auch C-N [216, 217]), lassen sich weitere Peaks von den bereits vorhandenen C-O Peaks nicht einwandfrei trennen. Besonders die hier vermuteten C-H Bindungen sorgen durch ihre geringfügig unterschiedliche Bindungsenergie nur für eine Verbreiterung des sp^2 -Peaks, ebenso wie sp^3 -Beiträge, und liegen unterhalb der Auflösungsgrenze des XPS.

Für weitere Untersuchungen mittels XPS werden Graphen-Proben benötigt, welche zur ausreichenden Signalerzeugung im XPS möglichst großflächig sind und zusätzlich vor der Bestrahlung ausschließlich C-C sp^2 -Bindungen und keine chemischen Modifikationen aufweisen. So könnten nach einer Bestrahlung entweder Verbindungen mit O bzw. F eindeutig über separate Peaks identifiziert werden oder entstandene sp^3 - oder auch C-H-Anteile über eine Verbreiterung des C-C Peaks.

SEM

Zur weiteren Untersuchung der Defekte auf bestrahlten SLG/SiO₂-Proben wurden in der Arbeitsgruppe Winterer der Universität Duisburg-Essen von Herrn Dr. Christian Notthoff SEM-Aufnahmen gemacht. Im Rasterelektronenmikroskop (*scanning electron microscope*, SEM) werden hochenergetische Elektronen (mehrere keV) zu einem Elektronenstrahl mit möglichst kleinem Durchmesser gebündelt, welcher über eine zu untersuchende Oberfläche gerastert wird. Durch die Anregung der Oberfläche durch den Elektronenstrahl laufen diverse Prozesse ab, welche nachweisbare Signale erzeugen können, wie z.B. Emission von Photonen oder Elektronen. Die am häufigsten benutzte Analysemethode liegt in der Detektion von Sekundärelektronen, welche durch den Primärelektronenstrahl von der Oberfläche emittiert werden. Diese werden durch spezielle Detektionsmechanismen nachgewiesen und hinsichtlich ihrer Ausbeute analysiert. Die Energien der Sekundärelektronen liegen im Bereich von wenigen eV. Diese Mikroskopieart ist besonders oberflächensensitiv, da Elektronen aus tiefer liegenden Bereichen nicht zur Oberfläche gelangen und detektiert werden können. Kontrastunterschiede im detektierten Signal zwischen einzelnen Positionen des Punktrasters werden als Graustufenbild dargestellt. Bei der Interpretation der Graustufenbilder wird zwischen topographischen, chemischen, magnetischen, kristallografischen und elektronischen Kontrastunterschieden differenziert, so dass eindeutige Bestimmungen mitunter schwierig sind. Dennoch bietet diese Vielfalt der Kontrastunterschiede Möglichkeiten zur Identifizierung von Verunreinigungen, Kanten, Rissen oder weiteren Defekten, was speziell für Graphen und die hier zur Untersuchung stehenden Defekte von Vorteil sein kann. In Abbildung 5.25 ist beispielhaft eine SEM-Messung einer Graphenflocke auf SiO₂ gezeigt, nachdem sie mit Xe⁴⁰⁺ bei $E_{\text{kin}} = 260$ keV bestrahlt wurde. Blau und rot umrandete Bilder sind vergrößerte Einzelmessungen an den entsprechend markierten Positionen des Übersichtsbildes (unten). Der linke Flügel der großen Flocke besteht aus SLG. Auf SLG ist die höchste Signalintensität zu beobachten, welche mit zunehmender Lagenzahl (dunkel) abnimmt. Dieser Intensitätsverlauf ist durch den zusätzlichen Beitrag des Substrates zum Sekundärelektronensignal begründet, wobei bei geringer Lagenzahl viele Sekundärelektronen von dem Substrat durch das Graphen gelangen und zum Signal beitragen. Je größer die

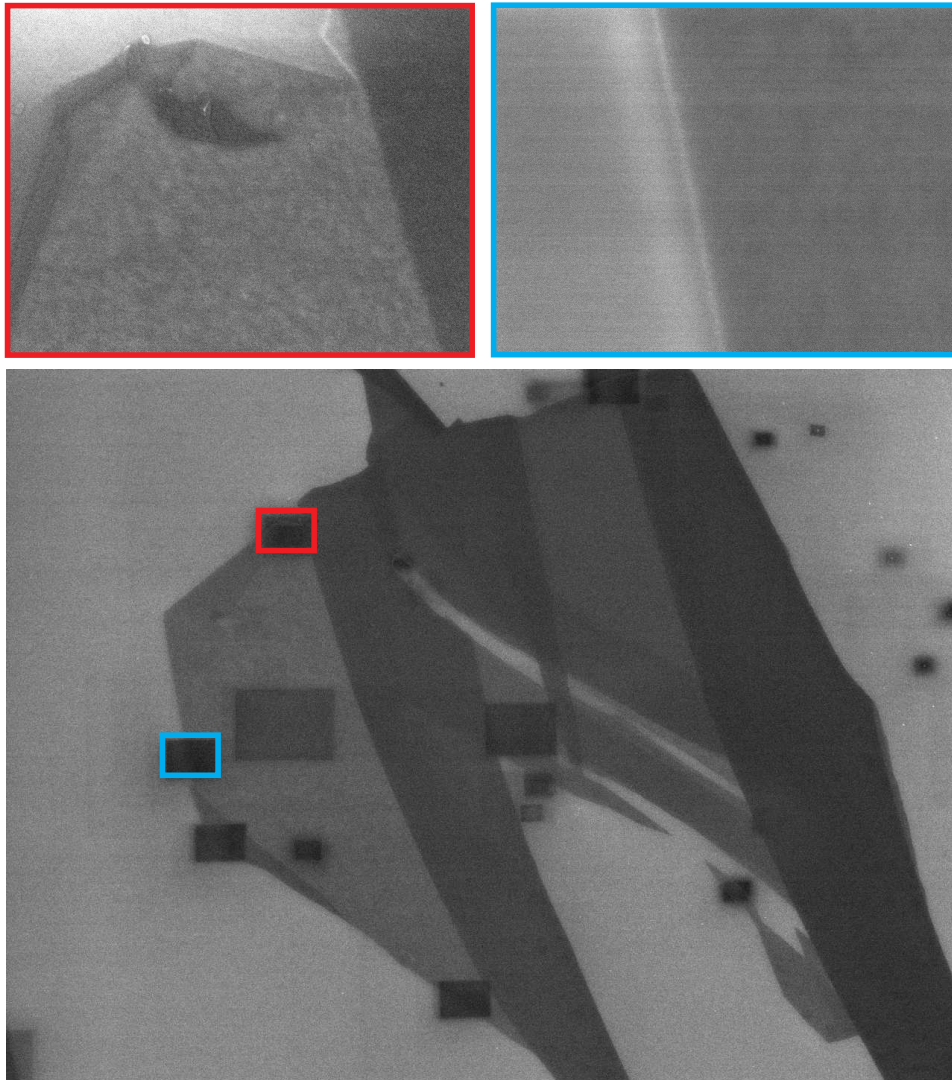


Abbildung 5.25.: SEM-Aufnahme einer mit Xe^{40+} bestrahlten Graphenflocke auf SiO_2 . Unten ist ein Übersichtsbild der Flocke ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$), dessen linker Flügel aus SLG besteht. Blau und rot gerahmte Aufnahmen (beide $1 \times 1 \mu\text{m}^2$) zeigen Vergrößerungen an entsprechenden Positionen von SLG. Dunkle Rechtecke sind während vorheriger Messungen durch Kohlenstoff-Abscheidungen entstanden.

Lagenanzahl ist, desto weniger Sekundärelektronen können von dem Substrat durch die Graphenschichten gelangen und einen zusätzlichen Beitrag liefern. In den Vergrößerungen (rot und blau) sind dadurch ebenso gefaltete Bereiche als auch Kanten zu erkennen. Einzelne Defekte konnten weder auf SLG noch auf höheren Lagen beobachtet werden.

Die Anwendung von SEM auf Graphen beinhaltet mehrere Schwierigkeiten, welche möglicherweise eine Beobachtung von Defekten auf Graphen verhindern. Erstens: Da Graphen relativ glatt ist, ist es nahezu unmöglich die passenden Parameter für einen brauchbaren Kontrast innerhalb einer Graphenlage zu erhalten. So wurden während der Messung auch teilweise an Verunreinigungen auf dem Substrat neben der Flocke die Messparameter eingestellt und anschließend wurde der Scanbereich auf Graphen verschoben. Zweitens: Graphen ist nahezu transparent für Elektronen im Energiebereich von wenigen keV. Somit ist es wahrscheinlicher, dass eher das Substrat unter dem Graphen abgebildet wird als das Graphen selbst. Dies ist konsistent mit der obigen Erklärung des lagenabhängigen Kontrastunterschieds. Drittens: Die zu beobachtenden Defekte besitzen Abmessungen im nm-Bereich (siehe Abschnitt 5.2.1), welcher ebenfalls die Auflösungsgrenze für ein SEM bildet. Desweiteren verschlechtern Kohlenstoff-Abscheidungen im Messbereich, sowohl vom Graphen stammend als auch aus der Umgebung, die Ergebnisse der Messung und verunreinigen mit anhaltender Messzeit die Probe. Im Übersichtsbild 5.25 sind diverse Bereiche mit Kohlenstoffbeschichtung als dunkle Rechtecke zu erkennen, welche aus vorangegangenen Messungen entstanden sind.

TEM

Messungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden in Kooperation mit der AG Götzhäuser der Universität Bielefeld und mit der AG Kaiser der Universität Ulm durchgeführt. SLG wurde mittels CVD von Herrn Dr. Andrey Turchanin (Universität Bielefeld) hergestellt und auf TEM-Grids transferiert. Diese wurden an der Duisburger Ionenstrahlanlage mit hochgeladenen Xe-Ionen bestrahlt und anschließend von Herrn Dr. Ossi Lehtinen in Ulm mittels TEM analysiert. In Abbildung 5.26 ist ein typisches Ergebnis dieser Untersuchungen abgebildet (nach Bestrahlung mit Xe^{30+} und $E_{\text{kin}} = 260 \text{ keV}$). Auf allen untersuchten Proben wurde eine großflächige Bedeckung des SLG mit Kontaminationen beobachtet (links), welche vermutlich durch den Herstellungsprozess entstehen. Nur in wenigen Bereichen ist reines Graphen ohne Verunreinigungen zu finden (rote Markierungen). Aus diesem Grund war eine systematische Untersuchung auf zusammenhängenden, sauberen Flächen nicht möglich. Bei maximaler Vergrößerung des Mikroskops (rechts) sind zum einen atomar aufgelöste, reine SLG-Bereiche zu beobachten. Zum anderen sind wiederum Verunreinigungen sichtbar, welche teilweise in einer Überstruktur vorliegen (grün). Es sind wenige einzelne Defekte auf reinem SLG zu erkennen, welche hauptsächlich aus einzelnen Fehlstellen (schwarz) oder weiteren kleinen Defekten wie Doppelfehlstellen bestehen. Da diese Untersuchungen mittels TEM zu einem relativ frühen Zeitpunkt der gesamten, hier präsentierten Graphen-Untersuchungen entstanden (und noch nicht ersichtlich war, dass die Defekte aus chemisch modifiziertem Graphen bestehen), wurde während der TEM-Untersuchung eher nach kleineren oder grö-

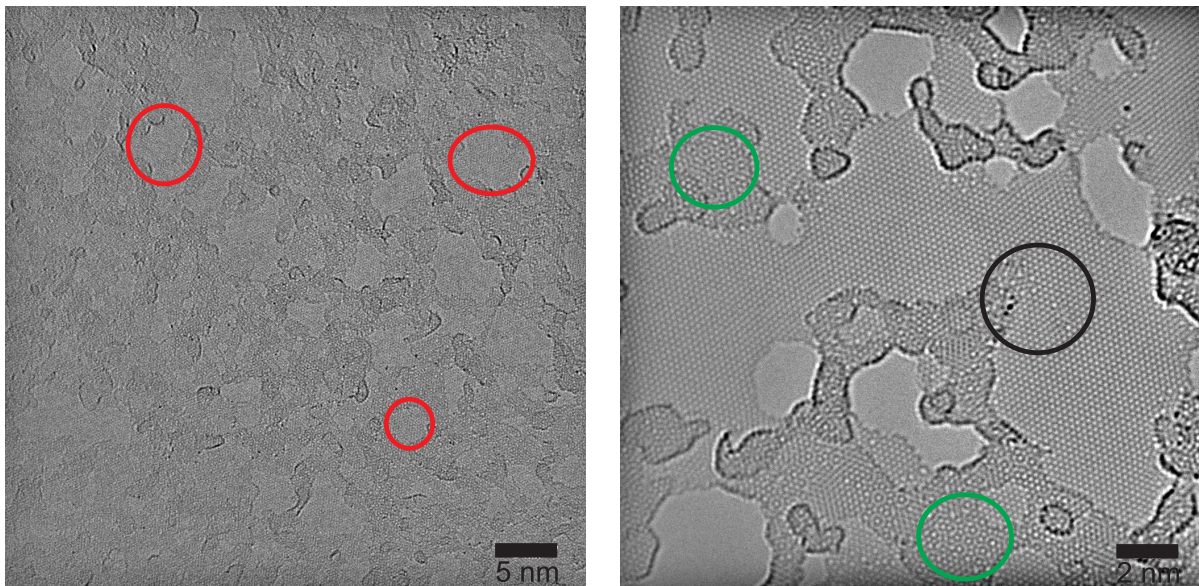


Abbildung 5.26.: Mit Xe^{30+} und $E_{\text{kin}} = 260$ keV bestrahltes SLG auf einem TEM-Grid, untersucht mittels TEM an der Universität Ulm. Links ist ein Übersichtsbild, auf welchem Graphen größtenteils mit Verunreinigungen bedeckt ist, rote Kreise markieren exemplarisch wenige saubere Bereiche. Rechts ist eine Aufnahme in maximaler Vergrößerung abgebildet. Grüne Kreise markieren Bedeckungen aus Adatomen in einer Art Überstruktur. Wenige Fehlstellen im Graphengitter sind sichtbar (schwarz), wobei diese nicht mit der HCI-Bestrahlung in Verbindung gebracht werden.

beren Fehlstellen gesucht. Diese konnten zwar teilweise beobachtet werden, wurden aber wegen der stark von der eingestellten Fluenz abweichenden Anzahl eher auf den Herstellungsprozess zurückgeführt. Somit können anhand der TEM-Messungen keine Aussagen zu dem Einfluss der HCI-Bestrahlung auf freistehendem Graphen getroffen werden. Inwiefern chemisch modifizierte Graphenbereiche mittels TEM beobachtet werden können bzw. auf welche Weise diese im Graphengitter erscheinen ist bis jetzt nicht klar. Weitere Untersuchungen hierzu machen erst Sinn, wenn Proben vorliegen, auf welchen Graphen über große Flächen atomar sauber erzeugt wurde.

5.3. Zusammenfassung der Resultate

Die in diesem Kapitel präsentierten experimentellen Daten liefern neue Ergebnisse auf diversen 2D-Materialien zur Nanostrukturierung durch die Wechselwirkung von hochgeladenen Ionen mit Oberflächen. Zum einen konnten über den Nachweis von Nanostrukturen qualitative Szenarien zur grundsätzlichen Wechselwirkung eines HCI mit bestimmten Materialien abgeleitet werden. Ebenso wurden neuartige Effekte hinsichtlich der Wechselwirkung ausgearbeitet, woraus weitere Fragestellungen resultieren, die in zukünftigen Experimenten beantwortet werden können. Zum anderen wurden über die Beobachtung von lokal erzeugten Defekten, besonders in Graphen, mögliche Anwendungen hinsichtlich

der Funktionalisierung von Materialien eröffnet.

In dem Schichtsystem MoS₂ konnten *hillocks* in Kombination mit einer verstärkten Reibung identifiziert werden, welche durch hochgeladene Ionen erzeugt wurden. Bei einer Reduzierung der Dimension auf eine einzelne SL MoS₂ konnten diese ebenfalls beobachtet werden, wobei zusätzlich bei einer großen, eingebrachten potentiellen Energie ($E_{\text{pot}} = 38,5 \text{ keV}$) *pits* erzeugt wurden. Der Mechanismus der *pit*-Erzeugung wurde auf eine erhöhte *Sputter*-Ausbeute des Substrats (KBr) als Folge des *defect mediated sputtering* (DS) zurückgeführt, wodurch SL MoS₂ aufgebrochen wurde. Für diesen Mechanismus wird eine restliche potentielle Energie des HCI benötigt, nachdem es SL MoS₂ passiert hat. Folglich ließe sich bei einer genaueren Bestimmung des *thresholds* für *pit*-Erzeugung eine Abschätzung dafür tätigen, wieviel potentielle Energie in SL MoS₂ deponiert wurde. Ebenso ist eine Bestimmung eines möglichen *thresholds* für *hillock*-Erzeugung notwendig, um den zu Grunde liegenden Mechanismus abzuleiten. Systematische Messreihen mit $q > 40$ und $q < 35$ (für Xenon) müssen hierfür durchgeführt werden.

Eine ähnliche Fragestellung wurde mit dem System SLG/CaF₂ verfolgt, da auf CaF₂ der Mechanismus der *hillock*-Erzeugung sehr gut verstanden ist. Bei diesen Experimenten konnten einzelne Bereiche einer zuvor bestrahlten Lage SLG mit Hilfe von AFM-Spitzen zurückgefaltet werden. Es konnten selbst für Xe⁴⁰⁺ ($E_{\text{pot}} = 38,5 \text{ keV}$) keine *hillocks* auf dem zuvor bedeckten CaF₂ beobachtet werden, so dass in einem sehr einfachen Modell davon auszugehen ist, dass weniger als 10-12 keV nach der Passage der SLG im Projektil verbleiben. Um den Wert der in SLG deponierten, potentiellen Energie genauer zu bestimmen, müssen ähnliche Messreihen mit steigenden q durchgeführt werden, bis eine mögliche *hillock*-Erzeugung in CaF₂ unter SLG stattfindet.

Intensiv und systematisch untersucht wurde die Wechselwirkung von HCI mit Graphen, woraus Defekte resultieren, welche mittels FFM beobachtet werden können. Diese Defekte bilden lokale, Nanometer große Bereiche erhöhter Reibung auf der Oberfläche und haben keine topographische Komponente. Die Defekterzeugung findet erst ab bestimmten *thresholds* (12-15 keV, bei $E_{\text{kin}} = 260 \text{ keV}$) statt. Die Defektdurchmesser steigen mit ansteigender potentieller Energie und ebenso mit abnehmender kinetischer Energie. Zusätzlich reduziert sich der *threshold* mit abnehmender kinetischer Energie. Wegen dieser Abhängigkeiten konnte ein Szenario auf Basis des COB-Modells entwickelt werden, welches die beobachteten Effekte qualitativ erklärt. Entscheidend für die Defekterzeugung in Graphen ist demnach die Flugzeit des HCI vor der Oberfläche, während der es elektronische Austauschprozesse durchlaufen kann.

Gleichzeitig konnten die auf Graphen erlangten Daten mit denen auf mehrlagigem Graphen (FLG) verglichen werden. Hierbei ist zu erwähnen, dass kein *threshold* auf FLG beobachtet werden konnte. Die Defekte erschienen hingegen im FFM ebenso als lokale Bereiche erhöhter Reibung, wobei sie jeweils kleinere Durchmesser besaßen als die auf SLG. Eine Ursache für das Fehlen eines *thresholds* auf FLG konnte noch nicht ermittelt werden.

Neben dieser phänomenologischen Betrachtungsweise konnten Modelle für die zur Defekterzeugung verantwortlichen Prozesse präsentiert werden. Diese beinhalten ein Aufbre-

chen von Kohlenstoffbindungen innerhalb des Graphengitters durch die vom HCl erzeugte elektronische Anregung. Resultierende *dangling bonds* werden anschließend mit Fremdatomen gesättigt und bilden lokale Störungen der sp^2 -Gitterstruktur. Diese können mittels FFM und ebenso mit der Ramanmikroskopie nachgewiesen werden. In letzterer bildet sich mit zunehmender Defektdichte ein *D* Peak aus, welcher in dieser Arbeit abhängig von der Fluenz untersucht wurde. Im Zuge dessen wurden auch Unterschiede der Ramandaten zwischen SLG und mehrlagigem Graphen und ebenso zwischen freistehenden Lagen und auf Substrat liegenden Lagen untersucht und präsentiert. Erste Resultate lieferten einen deutlichen Unterschied zwischen freistehendem SLG und SLG/SiO₂, welcher für höhere Lagen wie z.B. BLG und BLG/SiO₂ nicht beobachtet werden konnte. Für die Ursache der Unterschiede konnte in dieser Arbeit noch keine eindeutige Erklärung gefunden werden. Möglicherweise sind aber die Defekte in einer Monolage Graphen deutlich unterschiedlich zu denen, die auf anderen höheren Lagen erzeugt wurden. In diesem Zusammenhang sind weitere Experimente mit unterschiedlichen Ladungszuständen erforderlich, woraus besonders die Unterschiede der Defektmodenintensitäten auf verschiedenen Lagenzahlen als auch zwischen freistehendem und aufliegendem Graphen ergründet werden müssen. Desweiteren besteht die Vermutung, dass die Defekte in Graphen nur in der obersten Lage erzeugt wurden und somit die unteren unbeschädigt lassen.

Untersuchungen bezüglich der Defektart in Graphen mit unterschiedlichen Methoden (XPS, SEM, TEM) wurden erprobt. In allen Methoden traten Schwierigkeiten auf, welche mit den Eigenschaften des Graphens, Substrats oder Herstellungsprozesses verbunden sind. Hier soll nur exemplarisch die starke Verunreinigung (auf atomarer Skala) von Graphen erwähnt werden, welches auf TEM-Grids transferiert wurde. Möglicherweise lassen sich mit modifizierten Proben bzw. Messparametern brauchbare Daten erlangen. Dennoch wird aus der derzeitigen Unbrauchbarkeit zahlreicher Messmethoden die Bedeutung der Ramanmikroskopie zur Untersuchung von Defektarten in Graphen deutlich. Der FFM und vermutlich das STM (geplante Projekte) sind möglicherweise die einzigen abbildenden Verfahren, um die in dieser Arbeit untersuchten Defektart in Graphen zu beobachten und zu analysieren.

Zur Natur der Defekte konnten viele Hinweise präsentiert werden, welche einzeln betrachtet nicht eindeutig sind, aber in ihrer Summe ein unzweifelhaftes Resultat liefern. So konnte anhand der Vergleiche von FFM- und Ramandaten mit Literaturwerten abgeleitet werden, dass im Bereich des Ioneneinschlags hydriertes Graphen entsteht. Hydriertes Graphen auf SiO₂ ist über lange Zeit stabil, lässt sich aber unter milder Temperaturzufuhr ausheilen. Durch die Bestrahlung bilden sich möglicherweise unterschiedliche Konfigurationen der C-H Strukturen aus. So kann anhand der Ramandaten auf freistehendem SLG eine Graphan-Struktur vermutet werden, wohingegen für das aufliegende SLG/SiO₂ eher teilweise hydriertes Graphen (durch einseitige Adsorption) vermutet wird. Dennoch weisen SFG-Daten darauf hin, dass auf SLG/SiO₂ sowohl teilweise hydriertes Graphen als auch Graphen in sp^3 -Struktur (in Form von Graphan) entstehen. Mittels Summenfrequenzgenerations-Spektroskopie konnte die Erzeugung von hydriertem Graphen durch HCl-Bestrahlung letztendlich zweifellos nachgewiesen werden. In dieser zeigten sich Peaks, die in guter Übereinstimmung mit Vergleichsdaten liegen und

als bestimmte Konfigurationen der C-H Bindungen identifiziert werden können. So konnten Ortho-dimere und sp^3 -Strukturen nachgewiesen werden. Ein Vergleich mit freistehendem Graphen wäre wünschenswert, da möglicherweise ausschließlich sp^3 -Strukturen (Graphan) zu beobachten wären.

6. Weitere Projekte

Zusätzlich zu den vorangegangenen Experimenten und Resultaten sollen in diesem Abschnitt weitere Arbeiten und Teilergebnisse vorgestellt werden. Diese Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen und würden in ihrer Gesamtheit den Rahmen dieser Arbeit überschreiten. Dennoch entstanden sie aus tiefer gehenden Fragestellungen der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente und wurden von mir initiiert. Aus den bisherigen Ergebnissen entsteht eine Reihe von weiterführenden Fragestellungen, die explizit durch gezielte experimentelle Methoden und Durchführungen beantwortet werden könnten. Hinsichtlich der Bestrahlungen von Graphen wurden bereits einige Ansätze im Laufe dieser Arbeit genannt. Aufgrund der ermittelten Abhängigkeit der Durchmesser der im FFM sichtbaren Defekte von der Flugzeit der Ionen (s. Seite 103) lässt sich über die Frage spekulieren, welche Effekte resultieren, falls ein HCI möglichst lange im Wechselwirkungsbereich entlang einer Oberfläche fliegt. Auf diese Fragestellung gerichtet wurden Bestrahlungen mit HCI unter streifendem Einfall durchgeführt, aus welchen neuartige und überraschende Ergebnisse resultierten (s. Abschnitt 6.2).

Eine weitere, in Bearbeitung befindliche Fragestellung basiert auf einer möglichen Schichtdickenabhängigkeit der *pits* in dünnen Polymethylmethacrylat-Filmen (kurz: PMMA), welche durch HCI erzeugt werden können. Im Falle von kleiner werdenden Schichtdicken ist es denkbar, dass durch eine Einschränkung des Anregungsvolumens die Defekterzeugung beeinflusst wird. Dieses Experiment wird in Kooperation mit Frau Raquel Thomaz aus der AG Papaleo der Universität PUCRS in Porto Alegre (Brasilien) bearbeitet.

6.1. PMMA auf Si

Experimente mit dünnen PMMA-Filmen auf Si sollen einen Einblick liefern, inwiefern eine Verringerung der Schichtdicke eines Materials die Wechselwirkung des HCI mit diesem oder die Defektmechanismen innerhalb einer Schicht beeinflusst. PMMA ist ein transparentes Polymer, welches häufig auch als „Acrylglas“ bezeichnet wird, und wird häufig als UV-Adsorber verwendet. Der Einfluss von hochgeladenen Ionen auf PMMA wurde bereits von Ritter *et al.* untersucht [76]. Auf PMMA erzeugt jedes HCI (mit $E_{\text{pot}} \gtrsim 7 \text{ keV} = E_{\text{pth}}$) Löcher, *pits*, in der Oberfläche, deren Volumen durch E_{pot} bestimmt wird. Die Form der *pits* wird dabei von E_{kin} beeinflusst, so dass schnellere HCI tiefere, schmalere *pits* erzeugen. Da bereits systematische Experimente durchgeführt wurden, können experimentelle Daten mit den bereits bekannten Daten von Ritter *et al.* (45 nm PMMA/Si) verglichen

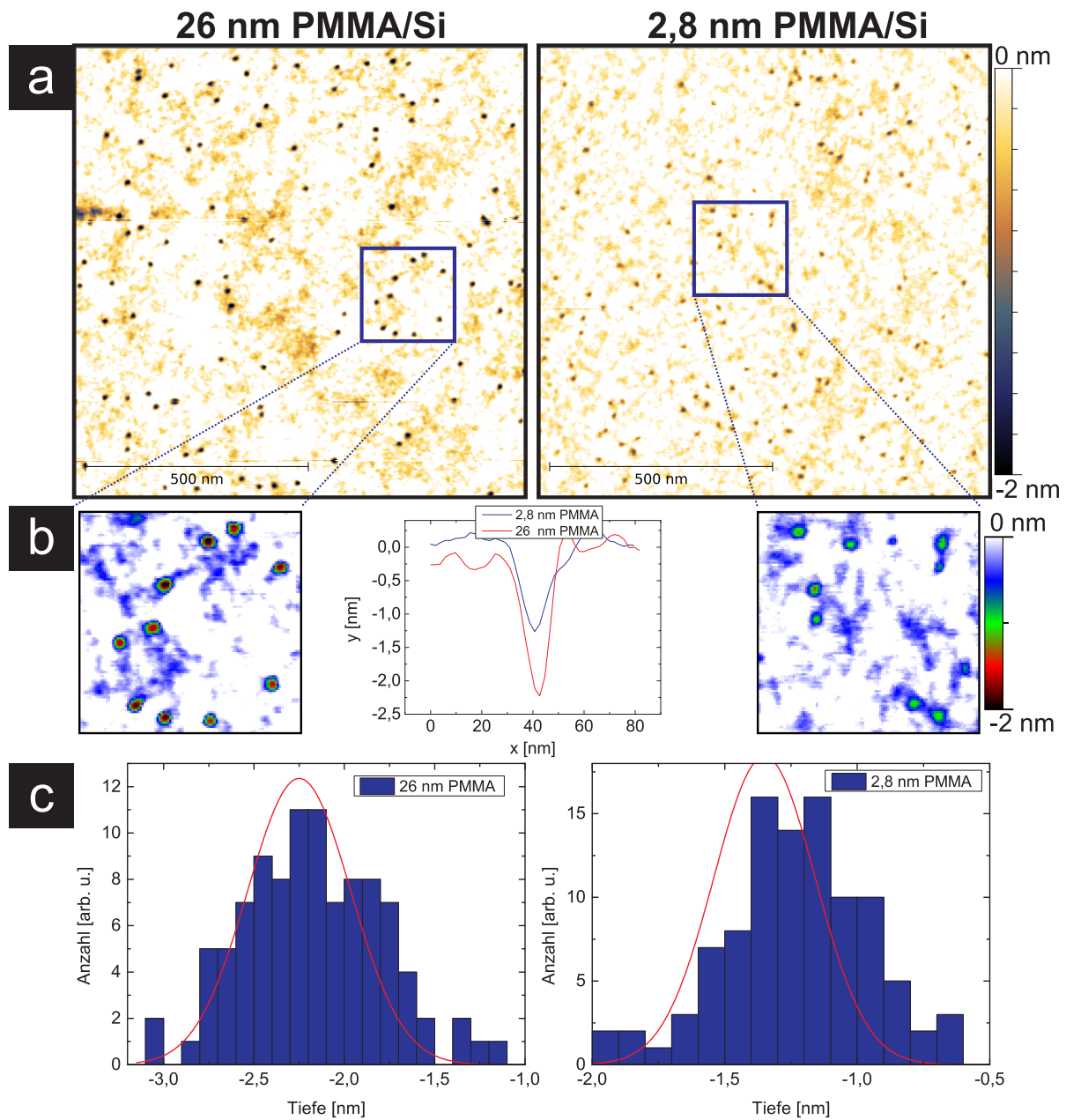


Abbildung 6.1.: Untersuchungen von zwei PMMA-Filmen auf Si mit unterschiedlichen Schichtdicken (jeweils links 26 nm, rechts 2,8 nm) nach Bestrahlung mit Xe^{40+} und $E_{\text{kin}} = 272$ keV. (a) AFM-Aufnahmen, (b) Vergrößerungen und exemplarische Linienprofile, (c) Histogramme der Tiefe der *pits* auf beiden Proben. Die mittlere Tiefe der *pits* ist auf dem 2,8 nm PMMA-Film deutlich geringer (-1,35 nm) als die auf dem 26 nm PMMA-Film (-2,25 nm).

werden. Weiterhin können Vergleiche von *pit*-Abmessungen zwischen Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken für gleich bleibende Bestrahlungsparameter gezogen werden. Somit wurden im Zuge einer aufeinanderfolgenden Messreihe dünne PMMA-Filme auf Si mit Xe^{40+} und $E_{\text{kin}} = 272 \text{ keV}$ bestrahlt, wobei jede Probe identisch bestrahlt wurde. Die Schichtdicken variierten von 0,7 nm bis zu 59 nm. Anschließend wurden die Proben mittels AFM im *tapping mode* an der Universität PUCRS untersucht. Diese Untersuchungen waren zur Abgabe dieser schriftlichen Arbeit noch nicht abgeschlossen, weshalb hier nur ausgewählte, vorläufige Daten präsentiert werden.

In Abbildung 6.1 ist exemplarisch eine Zusammenstellung aus AFM-Bildern und vorläufiger Auswertung auf zwei Proben dargestellt, jeweils links für einen 26 nm dünnen PMMA-Film, jeweils rechts für einen 2,8 nm dünnen PMMA-Film auf Si. In (a) sind AFM-Bilder (Topographie) präsentiert, woraus Vergrößerungen extrahiert wurden (b). Exemplarisch abgebildete Linienprofile (b Mitte) wurden statistisch mittels Histogrammen ausgewertet (c). HCI-induzierte *pits* sind auf beiden Proben (jeweils identisch mit Xe^{40+} bei $E_{\text{kin}} = 272 \text{ keV}$ bestrahlt) zu erkennen, wobei die Fluenz von ca. $100/\mu\text{m}^2$ exzellent mit dem bei der Bestrahlung eingestellten Wert übereinstimmt. Die mittleren Durchmesser auf beiden Proben unterscheiden sich nicht und betragen ca. 7,5 nm Halbwertsbreite. Ein Vergleich der Volumina der *pits* auf dem dickeren (26 nm) Film mit den Daten von Ritter *et al.* [76] liefert ähnliche Werte im Bereich von 230 nm^3 bei Annahme eines Kegelvolumens. Vergleicht man die in Abbildung 6.1 abgebildeten Daten untereinander, fällt ein deutlicher Unterschied in der Tiefe der *pits* auf beiden Filmen auf. Dies ist rein optisch anhand der AFM-Bilder zu erkennen, da sie farblich gleich skaliert sind. Auf dem dünneren Film (2,8 nm) haben die *pits* eine deutlich geringere mittlere Tiefe bei -1,35 nm, wohingegen sich auf dem 26 nm-Film eine mittlere Tiefe von -2,25 nm eingestellt hat. Hier deutet sich ein Trend an, dass mit abnehmender Schichtdicke ebenfalls die Tiefe der *pits* in PMMA abnimmt, welcher aber erst durch systematische Analysen der bestrahlten Proben herausgearbeitet werden muss. Aufgrund der Konstanz der Durchmesser auf beiden Proben ist ebenso davon auszugehen, dass sich das Volumen der *pits* unter identischer Bestrahlung mit abnehmender Filmstärke reduziert.

Erste Ergebnisse unter Vorbehalt tendieren also zu einer Abhängigkeit der HCI-erzeugten Defekte auf PMMA-Filmen von der Filmstärke. Sollte sich diese Tendenz im Laufe intensiver Analysen bestätigen, ist diese unter den folgenden Gesichtspunkten zu diskutieren. Erstens, verringert die reduzierte Filmstärke die im Film deponierte potentielle Energie? Zweitens, ist die Ausbreitung einer elektronischen Anregung durch das verringerte Filmvolumen verändert? Drittens, verändern sich physikalische Eigenschaften des Films mit reduzierten Abmessungen, welche zu veränderten Prozessen der Wechselwirkung oder der Defekterzeugung führen?

6.2. Streifender Einfall

Nach aktuellem Kenntnisstand zur Bestrahlung von Oberflächen mit hochgeladenen Ionen existieren keine Arbeiten, in denen Nanostrukturen in Abhängigkeit des Einfallswinkels der HCI untersucht wurden. Bisherige Experimente beschränken sich, wie auch

die präsentierten Daten dieser Arbeit, auf den senkrechten, direkten Einfall von HCI auf Oberflächen. Eine Änderung des Einfallswinkel bis hin zu einem streifenden Einfall ($< 10^\circ$) zur Oberfläche vermag weitere Einblicke in die spezielle Wechselwirkung eines HCI mit Oberflächen liefern. Im Zuge der Entwicklung des „Hohlen Atom“-Szenarios in den 1990er Jahren und in jüngeren Arbeiten wurden derartige Bestrahlungen durchgeführt, aus denen wertvolle Erkenntnisse hinsichtlich der ablaufenden Prozesse gewonnen werden konnten. Hierzu zählen z.B. die Analyse der Ladungszustandsänderung und die Detektion der Elektronenemission unter streifendem Einfall [61, 62, 222, 41, 134]. Aus diesen geht z.B. hervor, dass die Ausbeute der Elektronenemission (PE) durch E_{pot} eines HCI mit abnehmendem Einfallswinkel (zur Oberfläche) steigt. PE nimmt mit der Flugzeit vor der Oberfläche zu, welche mit der Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Oberfläche und somit mit dem Einfallswinkel verknüpft ist [41, 134]. Ungeachtet dessen befasste sich bisher keine Arbeit mit der Untersuchung der Morphologie der Oberfläche nach einem Ioneneinschlag. Aus den Experimenten dieser Arbeit auf Graphen wurde eine Geschwindigkeitsabhängigkeit HCI-induzierter Defektgrößen auf die Flugzeit vor der Oberfläche zurückgeführt (s. Seite 5.2.1). Somit liegt der Verdacht nahe, dass ähnliche Änderungen der Defektanmessungen auf Graphen mit einer Variation des Einfallswinkels erlangt werden können.

Mit diesem Ansatz wurden erste Proben, bestehend aus FLG (HOPG) und SLG/SiO₂ (beides durch Exfoliation erzeugt), mit HCI an der Duisburger Ionenstrahlanlage bestrahlt und anschließend mittels FFM und teilweise STM (im UHV) untersucht. Die Probenart und die Durchführung der Bestrahlung sind prinzipiell ähnlich zu den Experimenten in Abschnitt 5.2.1. Der entscheidende Unterschied ist die Ausrichtung der Probe während der Bestrahlung, welche mit Hilfe des Manipulators auf $\approx 3^\circ$ zwischen Probenoberfläche und Ausbreitungsrichtung des Strahls eingestellt wurde. In Abbildung 6.2 ist eine Auswahl an vorläufigen Mikroskopie-Ergebnissen abgebildet, welche nach Bestrahlung mit $q = 30$ und $E_{\text{kin}} = 150$ keV gesammelt wurden. Es sind Ketten von einzelnen kreisförmigen Defekten zu erkennen, welche (nach einem Vergleich der FFM-Daten) mit den bereits untersuchten Bereichen der chemischen Modifikation übereinstimmen (vgl. Abbildung 5.6 in Abschnitt 5.2.1). Diese sind sowohl auf FLG (HOPG) als auch auf SLG/SiO₂ zu beobachten. Die Ausrichtung dieser Ketten liegt in Richtung der einfallenden Ionen (in den Abbildungen als Pfeil markiert). Aufgrund der charakteristischen Erscheinung und dem Vergleich der Anzahl mit der eingestellten Fluenz gehen wir davon aus, dass jede beobachtete Kette von einem einzigen Ion erzeugt wurde. Die Länge der Ketten liegt im Bereich von mehreren zehn Nanometern, variiert aber stark, so dass auch einzelne Defekte ohne Kettenbildung beobachtet wurden. Für eine Auswertung der Periodizität innerhalb der Ketten wurde bis zu diesem Zeitpunkt noch keine ausreichende Anzahl an einzelnen Ketten untersucht. Sie scheint aber im Bereich von mehreren Nanometern zu liegen, wobei sich teilweise sogar Abstände zwischen benachbarten Defekten einer Kette von > 10 nm ermitteln ließen.

Über die Ursache der Kettenbildung bei Einschlag eines HCI unter streifendem Einfall lässt sich auf Basis des bisherigen Kenntnisstands nur spekulieren. Es ist naheliegend, eine Verbindung mit der *above surface*-Phase der HCI-Oberflächen-Wechselwirkung herzustellen. Somit würden die ausschlaggebenden Prozesse der Kettenbildung während der

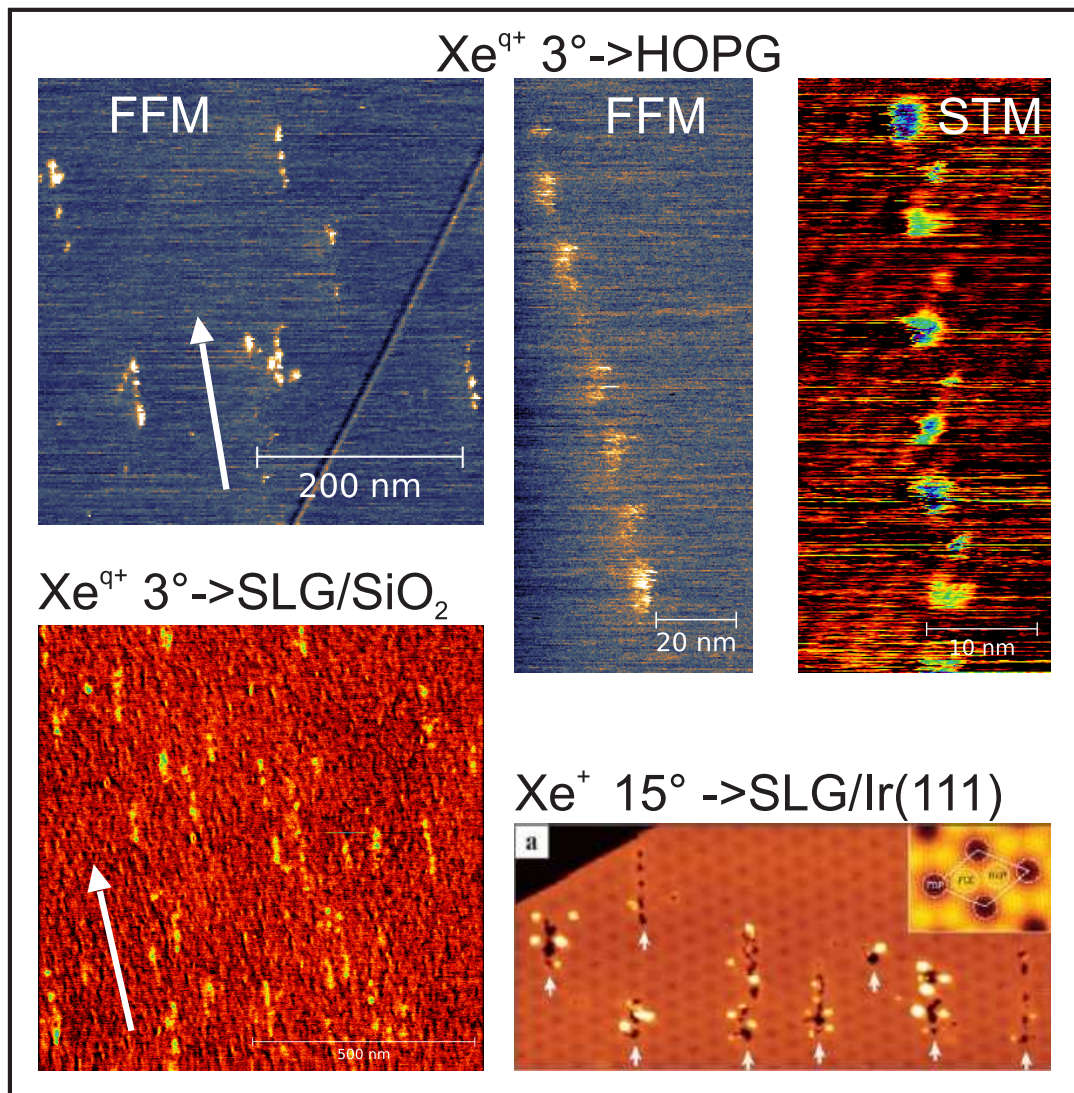


Abbildung 6.2.: FFM- und STM-Aufnahmen von Defekten auf HOPG und auf SLG, erzeugt durch HCI (Xe^{q+}), welche unter streifendem Einfall (ca. 3°) auf die Oberfläche bestrahlt wurden. Als Vergleich sind Teilergebnisse aus einer Arbeit von Standop *et al.* [223] abgebildet (rechts unten), in welcher Bestrahlungen von Graphen/Ir(111) mit einfach geladenen Xe^+ -Ionen unter leicht streifendem Einfall (15°) mittels STM untersucht wurden.

Flugzeit über der Oberfläche ablaufen. Hier ist in Zukunft eine Ursache dafür zu ermitteln, warum die Deponierung der elektronischen Anregung (oder eine anschließende Defekterzeugung) für die Bereiche zwischen den einzelnen Defekten einer Kette aussetzt bzw. verringert ist, so dass in diesem Bereich kein Defekt zu beobachten ist. Als Erklärung hierfür kommen mehrere Szenarien in Frage. Möglicherweise lässt sich über eine während der Annäherung stattfindende, pulsierende Ladungsaufnahme und -abgabe des HCI spekulieren [224]. Ebenfalls ist es denkbar, dass bei den hier verwendeten sehr kleinen Einfallswinkeln eine Reflexion des Projektils stattfindet, woraufhin es durch dessen Spiegelladung erneut an die Oberfläche herangezogen wird und anschließend wiederum reflektiert werden kann. Hierdurch entsteht eine in die Länge gezogene „Hüpf“-Bewegung auf der Oberfläche, wodurch jeweils in der Nähe der Oberfläche eine Anregung stattfindet, welche im Zuge dessen zu einer Defekterzeugung führt.

Ein Vergleich mit Messergebnissen von Standop *et al.* [223] zu streifender Bestrahlung (15° zur Oberfläche) von Graphen/Ir(111) mit einfach geladenen Xe^+ -Ionen zeigt eindeutig, dass bei der HCI-Bestrahlung signifikant unterschiedliche Prozesse ablaufen, die zu einer Erzeugung der Ketten führen. Bei einfach geladenen Ionen werden diese durch eine Art *channeling*-Effekt zwischen Grenzflächen von Graphen und Iridium reflektiert und stoßen dabei immer wieder gegen die Atome der Graphen-Lage. Dabei entstehen hauptsächlich einzelne Fehlstellen im atomaren Graphengitter, welche zu Ketten von Fehlstellen mit Längen im Bereich von nur wenigen Nanometern führen. Die durch HCI erzeugten Ketten nach streifendem Einfall auf SLG und auf FLG unterscheiden sich im Vergleich dazu deutlich in der Länge und in der Defektart und -größe, welche für den Fall der HCI-Bestrahlung als eine chemische Modifikation mit Wasserstoff vorliegt.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, welche Möglichkeiten weiterhin in Experimenten mit hochgeladenen Ionen bestehen. Dies gilt einerseits für Experimente als potentielle Anwendung zur Erzeugung periodischer Ketten von Einzeldefekten. Andererseits sind viele Experimente zur weiteren Untersuchung der grundlegenden Wechselwirkung vorstellbar, welche z.B. so unerwartete Ergebnisse liefern wie die Erzeugung von Defektketten auf Graphen. Somit zeigen diese Daten auch, dass bezüglich der Wechselwirkung von HCI mit unterschiedlichen Materialien noch viele offene Fragen bestehen und allgemein gültige, für jedes Material oder jede Ionensorte passende Erklärungsmodelle fehlen.

7. Fazit und Ausblick

Ausführliche Zusammenfassungen wurden bereits als Abschluss der einzelnen Kapitel und Abschnitte präsentiert, so dass hier lediglich die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit in Verbindung mit zukünftigen Fragestellungen präsentiert seien.

Durch die Fertigstellung einer Ionenstrahlanlage konnten in dieser Arbeit Nanostrukturen auf 2D-Materialien durch hochgeladene Ionen erzeugt werden. Hierbei war ein Vergleich zwischen Defekten in monoatomaren Graphenlagen und dem Volumenmaterial HOPG (bzw. FLG) möglich. Die Defekte auf beiden Materialien wiesen bezüglich der Art keinen erkennbaren Unterschied auf. Stattdessen konnte eine Abhängigkeit der Defekterzeugung in Graphen in Form eines *thresholds* beobachtet werden. Dieser Unterschied ist bislang nicht geklärt und ist möglicherweise eine Folge der großen Mobilität in Graphen, da eine elektronische Anregung bis zu einem gewissen Ausmaß kompensiert werden kann.

Ob diese Mobilität durch die hier erzeugten Defekte gestört wird, ist eine Fragestellung, welche in Zukunft untersucht werden wird. Wegen der lokalen Hydrierung von Graphen durch HCI ist zu erwarten, dass sich die elektronische Struktur verändert und sich eine Bandlücke öffnet. Bereits geplante Experimente mit Feldeffekttransistoren in der Arbeitsgruppe Schleberger können Aufschluß geben, inwiefern die außergewöhnlichen elektronischen Eigenschaften von Graphen durch die Defekte gestört sind oder ob diese bewahrt werden. Aus den Daten dieser Arbeit konnte vermutet werden, dass die beobachteten Defekte in Graphen nur in der ersten atomaren Lage vorliegen. Hierdurch könnten sich Möglichkeiten eröffnen, Bauteile auf Basis von Graphen durch HCI-Bestrahlung gezielt zu modifizieren ohne eine Schädigung von darunter liegenden Bestandteilen in Kauf nehmen zu müssen.

Eine spannende Fragestellung für zukünftige Projekte liegt darin, ob durch ein gezieltes Angebot an Bindungspartnern unter Bestrahlung unterschiedliche, chemische Modifikationen von Graphen hergestellt werden können. Hierzu müsste zunächst die Rolle des Wasserfilms auf Graphen über Heizprozesse (*in situ*) vor einer Bestrahlung ergründet werden. Anschließend sind Experimente mit künstlich erzeugter Bedeckung von Graphen in Form von z.B. schwerem Wasser (D_2O) oder einer Bestrahlung unter Gasdruck denkbar, so dass ein Reservoir aus bekannten Bindungspartnern erzeugt wird. Durch eine kontrollierte Bedeckung können sich möglicherweise chemische Modifikationen einer bestimmten Art lokal erzeugen lassen.

Zusätzlich konnten erstmalig Defektketten auf einem Material durch streifenden Einfall von hochgeladenen Ionen beobachtet werden. Ketten aus mehreren, voneinander getrennten Defekten in Flugrichtung der Ionen konnten sowohl auf Graphen als auch auf HOPG

erzeugt werden. Diese sind überraschend und noch nicht verstanden, da im Rahmen dieser Arbeit noch nicht genügend Daten gesammelt werden konnten. Weitere, systematische Experimente könnten ein tiefergehendes Verständnis der Wechselwirkung von hochgeladenen Ionen mit Oberflächen liefern. Diesbezüglich wäre eine Bestrahlung von Graphen auf TEM-Grids (im Falle von sauberen Proben) unter streifendem Einfall eine denkbare Alternative, um mehr über dieses Phänomen zu erfahren.

Die in dieser Arbeit präsentierten Daten der Bestrahlungen belegen, dass hochgeladene Ionen mit Recht als „*gentle tool for nanostructuring*“ [10] bezeichnet werden können, oder auch besonders im Falle von Graphen als *gentle tool for nanochemistry*. Spekuliert man gleichzeitig über eine Erweiterung der Experimente durch ein *ion guiding*-System, ließen sich einzelne, Nanometer große, hydrierte Bereiche positionsgenau in eine Oberfläche schreiben. Aktuell forschen einige Gruppen im Bereich des *ion guiding* [225, 226, 227], welches typischerweise auf Basis von Nanokapillaren arbeitet. Ein solches System wäre ein großer Fortschritt in Richtung einer Anwendungsmethode bezüglich der Nanostrukturierung durch hochgeladene Ionen.

A. Übersichtsbild der Ionenstrahlanlage

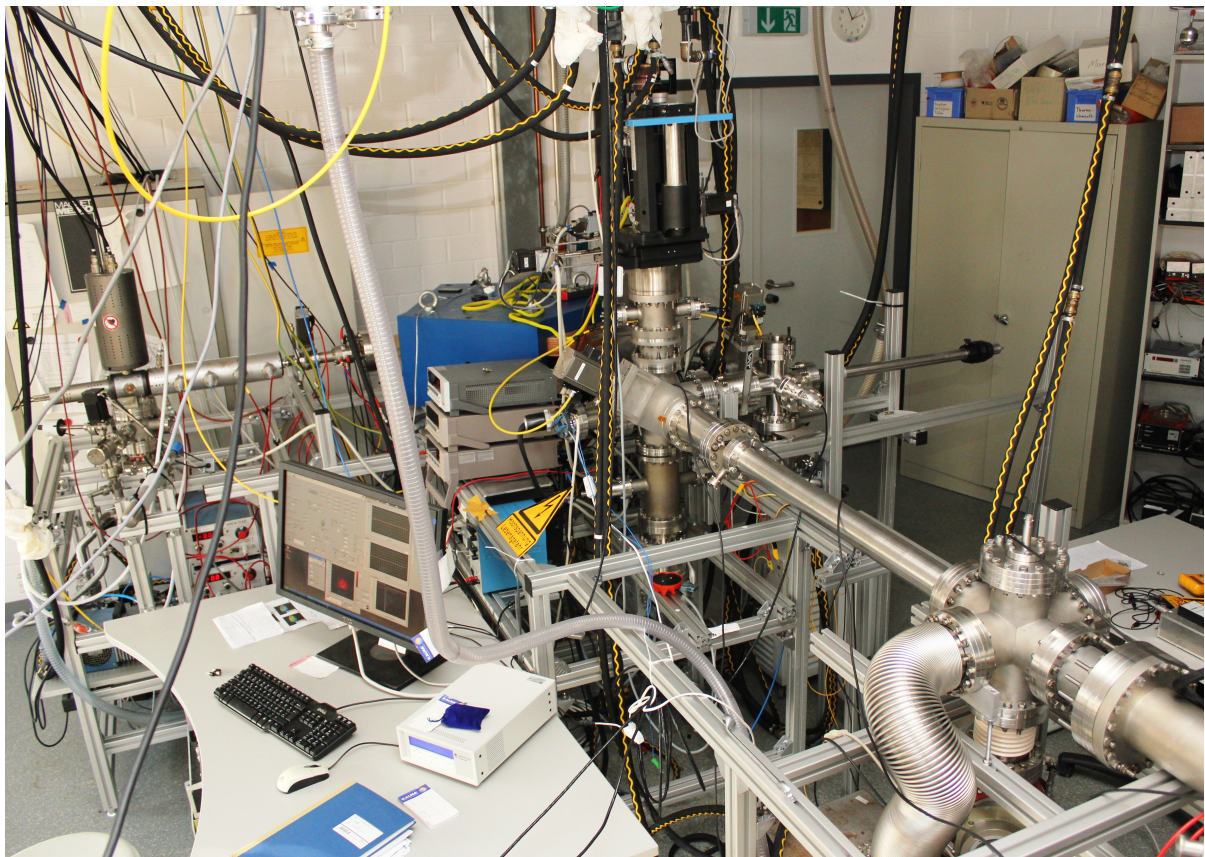


Abbildung A.1.: Fotografie des aktuellen Aufbaus der Ionenstrahlanlage.

Als Kontrast zu dem in [Abbildung 3.1](#) abgebildeten Modell der Ionenstrahlanlage ist hier in [Abbildung A.1](#) ein aktuelles Foto abgebildet, welches aus ähnlicher Perspektive entstanden ist.

B. Justage der EBIT

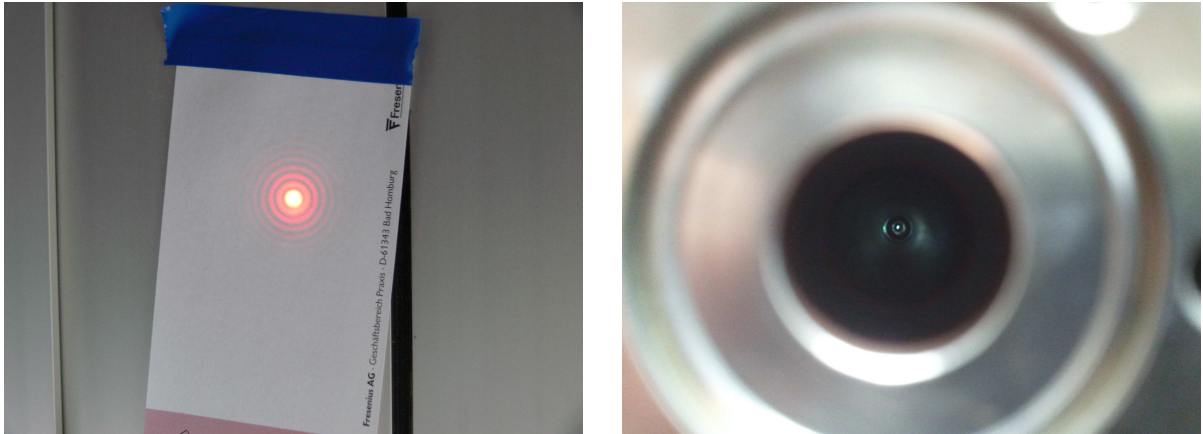


Abbildung B.1.: Mit Hilfe eines Lasers entlang der optischen Achse lassen sich nach Passage der Driftröhren bei optimaler Justage Beugungsringe beobachten. Ein Indiz für eine optimale Montage der Elektronenkanone liefert die Sichtkontrolle der weißen Kathodenbeschichtung durch die Driftröhren hindurch.

Eine optimale Justage der wichtigsten Bestandteile der EBIT, der Driftröhren und der Elektronenkanone, ist unbedingt notwendig, um eine optimale Ionenausbeute und stabile Ionenströme zu erhalten. Dazu wird mit Hilfe eines Lasers, auf eine optische Referenzachse eingestellt, die Achse der Driftröhren auf die Referenzachse ausgerichtet. Falls beide äußeren Aperturen der Driftröhren exakt auf der Achse des Lasers liegen, können sogar Beugungsringe des Laserstrahls durch die Driftröhrenaperturen beobachtet werden. Anschließend kann die Elektronenkanone wieder montiert werden, wobei diese nur bei gleichzeitiger Sichtkontrolle optimal (justiert) angebracht werden kann. Dazu blickt man beim Schrauben von der gegenüberliegenden Öffnung der EBIT (bei noch demontierter Extraktionselektrode) in Richtung der Elektronenkanone. Bei optimaler Ausrichtung der Elektronenkanone kann man sehr schwach die weiße Beschichtung des Kathodenmaterials (Thorium) durch die Aperturen der Driftröhren erkennen (siehe Abbildung B.1). Falls diese nicht zu sehen ist, liegt eine schlechte Ausrichtung der einzelnen Segmente vor und es ist eine erneute Justage erforderlich.

C. Betriebsdaten EBIT

Für die EBIT existieren bestimmte Arbeitsbereiche bezüglich der einzelnen Spannungen und Energien, welche miteinander verknüpft sind (siehe Abschnitt 3.1). Durch diese Arbeitsbereiche werden in erster Linie die verfügbaren Ladungszustände bei festgelegten kinetischen Energien limitiert. In Tabelle C.1 sind die wichtigsten Parameter für häufig benutzte Ladungszustände aufgelistet. Die Benutzung dieser Parameter liefert einen festen Ladungszustand bei vorgegebener kinetischer Energie im Faraday Cup mit hierfür maximal möglichem Ionenstrom. Zusätzlich sind Spannungen so angepasst, dass die EBIT über eine möglichst lange Zeit stabil arbeitet. Die Spannungen für die Driftröhre U_D inklusive Fallenpotentiale $U_A/U_{B1}/U_{B2}$ sind in Form der Originalbezeichnung angegeben, also gemäß der einstellbaren Netzteile.

Der Überlaufmodus ist mit der Spannung U_{B1} einstellbar, so dass diese ca. $U_A - 10$ V beträgt.

Als Linsenspannungen haben sich die in Tabelle C.2 eingetragenen Parameter als brauchbar erwiesen, um den Strahl optimal durch die *beamline* zu leiten.

q	E_{kin}	U_{D}	U_{C}	U_{Ext}	$U_{\text{A}}/U_{\text{B1}}/U_{\text{B2}}$	t_{Falle}	B
24	150	6,3 kV	-2 kV	-4,5 kV	50 V/0 V/60 V	0,1 s	57,15 mT
28	150	5,4 kV	-3,5 kV	-4,5 kV	50 V/0 V/60 V	0,18 s	49,05 mT
28	260	9,33 kV	-1,1 kV	-4,5 kV	50 V/0 V/60 V	0,18 s	64,6 mT
30	150	5,05 kV	-3,8 kV	-4,5 kV	50 V/0 V/60 V	0,35 s	45,8 mT
30	260	8,71 kV	-1,1 kV	-4,5 kV	50 V/0 V/60 V	0,3 s	60,1 mT
32	260	8,175 kV	-1,5 kV	-4,5 kV	50 V/0 V/60 V	0,35 s	56,3 mT
35	260	7,48 kV	-2,3 kV	-4,5 kV	50 V/0 V/60 V	0,8 s	51,5 mT
38	260	6,95 kV	-2,3 kV	-4,5 kV	100 V/0 V/107 V	1,4 s	47,25 mT
40	260	6,6 kV	-2,9 kV	-4,5 kV	100 V/0 V/107 V	2 s	45,17 mT
42	260	6,29 kV	-3,8 kV	-4,5 kV	100 V/0 V/107 V	2 s	43,12 mT

Tabelle C.1.: Optimale Betriebsdaten der EBIT für diverse Ladungszustände

U_1	U_2	U_3
-4 kV	-1,5 kV	-0,5 kV
-3 kV	-1,5 kV	-0,5 kV
-3 kV	-1,5 kV	-2 kV

Tabelle C.2.: Brauchbare Linseneinstellungen zur Strahlfokussierung

Danksagung

Ohne fremde Hilfe und die Unterstützung von Mitarbeitern kann eine Arbeit wie diese gar nicht vollendet werden. Deshalb möchte ich mich natürlich bei allen Menschen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Im Laufe dieser Arbeit bin ich vielen liebevollen und hilfsbereiten Menschen begegnet, die alle auf die eine oder andere Art und Weise ihren Teil beigetragen haben. Euch sei an dieser Stelle herzlich gedankt, auch wenn ich nicht jeden einzeln erwähnen kann. Verzeiht es mir.

Als erstes möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Marika Schleberger (liebevoll auch „die Chefin“ genannt ;-)) bedanken – in erster Linie für die gemeinsame Zeit und die Erfahrungen, die ich machen durfte. Du hast mir dieses Projekt anvertraut und hast mir die Freiheit gelassen, es auf meine Weise zu bearbeiten. Ich denke, es hat ganz gut geklappt! Im täglichen Uni-Alltag lässt Du es trotz eigener Stapel auf dem Schreibtisch nie an Unterstützung fehlen und die kollegiale und lockere Atmosphäre in der Arbeitsgruppe existiert vor Allem deswegen, weil Du es so vorlebst.

Bei Herrn Prof. Dr. Friedrich Aumayr möchte ich mich für die Begutachtung dieser Arbeit bedanken und dafür, dass Sie für meine Disputation den Weg von Wien nach Duisburg antreten werden. Außerdem sei hier ein Dank für viele inspirierende Arbeiten auf dem Gebiet der hochgeladenen Ionen ausgesprochen, von welchen wir gelernt und profitiert haben.

Bei der gesamten Arbeitsgruppe Schleberger bedanke ich mich herzlich für das unkomplizierte und stressfreie (im Sinne von Ärger-frei) Arbeitsklima und die Unterstützungen jedweder Art, auch wenn es sich manchmal nur um Kleinigkeiten wie z.B. passende Schrauben oder eine Notfall-Zigarette handelt.

Ausdrücklich erwähnt seien hier die Jungs aus dem Labor, Christian Haake, Roland Kozubek und Philipp Ernst. Ohne Euch hätte ich so manche Schraube mehr anziehen müssen und wäre wohl in 10 Jahren noch nicht fertig. Und das müsste ich dann auch noch ohne die Abwechslung und den Spaß ertragen, den man mit Euch hat. Dabei richte ich einen besonderen Dank an Roland, der mich schon seit seiner Bachelorarbeit begleitet und somit schon als Student die ein oder andere Schraube angezogen hat. Dir überlasse ich die Anlage sehr gerne ;)

Jakob Krämer ist hier im gleichen Atemzug zu erwähnen. Obwohl er uns nach seiner Masterarbeit Richtung Danfysik (Dänemark) verlassen hat, steckt auch sein Schweiß und Einsatz in dieser Anlage.

In dieser Hinsicht geht auch ein großes „Danke schön!“ an Valentin Sokolovsky für die gemeinsame Arbeit an der Anlage. Du hattest immer gute Ideen und Pläne und Dein Anteil an der Fertigstellung der Anlage ist nicht wegzudenken.

Ein weiterer persönlicher Dank geht an Oliver Ochedowski für viele Ideen und besonders für die Einführung in die Ramanmethodik. Ebenso danke ich Dir für die gemeinsamen Messungen, im speziellen die Ramanmessreihe und die TEM-Kooperation, die Du an Land gezogen hast.

Ich möchte mich auch bei den Fachmännern aus den Werkstätten für Feinmechanik bedanken, die mir einige komplizierte Bauteile angefertigt haben und somit zur Fertigstellung der Anlage beigetragen haben.

Desweiteren möchte ich mich bei einigen Personen bedanken, die unterschiedliche Messungen für mich/uns durchgeführt haben. Hier seien Christian Notthoff (SEM), Ossi Lehtinen (TEM), Ulrich Hagemann (XPS) und Benedikt Kleine Bussmann (STM) erwähnt. Ebenso möchte ich Raquel Thomaz (PUCRS, Brasilien) danken, die freundlicherweise die Analyse der PMMA-Schichten übernimmt.

Besonders den Chemikern in Essen, Jan Weber und Thorsten Balgar, gebührt großer Dank für die SFG-Spektroskopien, ohne Euch würden wir immer noch eine funktionierende Nachweismethode suchen.

Als jemanden, der immer fröhlich und zugleich hilfsbereit ist, habe ich Henning Lebius (vom GANIL in Caen) kennengelernt. Du hast nicht nur zum Gelingen unserer Strahlzeit beigetragen, sondern lieferst auch immer hilfreiche Anregungen und Ideen. Sei es bei Deinen gelegentlichen Besuchen in unserer Arbeitsgruppe oder ein Treffen auf Konferenzen, ich habe es immer genossen.

Andreas Reichert sei gedankt für viele wertvolle Hinweise und Hilfen zu Bildern, Fotos, Grafiken, Layout und für amüsante Anekdoten in der Kafferrunde. Ich wüsste nicht, wer bessere Flachwitze erzählt als Du ;)

Ohne einen guten Geist wäre wohl jede noch so gut funktionierende Arbeitsgruppe am Ende. Manuela, Du gute Seele! Du sorgst dafür, dass der Laden am Laufen bleibt und nimmst allen Mitarbeitern die Dinge ab, für die sie keine Nerven oder keine Zeit haben. So auch bei mir. Vielen, vielen Dank, dass Du da bist und uns einfach nur forschen lässt – ohne von Bestellungen, Buchungen oder Formularen erdrückt zu werden.

An dieser Stelle möchte ich auch meinen Freunden und Bekannten danken für allerlei Dinge, für die man sich sonst vielleicht nicht bedankt und sie als selbstverständlich ansieht. Auch wenn man sich nicht so oft sieht, reicht doch nur ein Anruf oder eine Nachricht, um dann einfach ein Bier trinken zu gehen. Und das ist gut so!

Fast zum Schluß, aber dafür um so mehr möchte ich meiner Familie danken. Benni, Kathi, Matze (meine Geschwister), Ihr seid aus meinem Leben nicht wegzudenken und bedeutet mir mehr als Ihr vielleicht denkt. Danke, dass es Euch gibt(!) und dass wir so viel Spaß miteinander haben (auch wenn es manchmal nur eine unkorrekte Begrüßung am Telefon ist).

Mittlerweile gehören auch Altine und Jürgen (Kathrins Eltern) (quasi) zur Familie und dafür danke ich Euch sehr. Ihr habt mich mit offenen Armen aufgenommen, seid immer herzlich und unterstützt mich, wo Ihr nur könnt. Danke!

So, Mama und Papa (Christel und Rolf), Euch kann ich eigentlich nicht genug danken! Ihr nehmt quasi alles auf Euch, um uns glücklich zu machen. In jeder Situation wisst Ihr den richtigen Rat und müsst uns teilweise immer noch in die richtige Bahn lenken, auch wenn es sich teilweise nur um Kleinigkeiten drehen mag. Ihr gebt dabei alles, was Ihr an Erfahrung und Emotion aufbringen könnt und macht dabei einen richtig guten Job. Ohne Euch, wäre ich nicht da, wo ich jetzt bin. Danke für Alles!

Diejenige, die mich immer ertragen muss, mit all meinen Launen und Fehlern – verstärkt in den letzten Monaten natürlich – bist Du, liebste Kathrin. Du hast es in dieser Zeit mit mir ausgehalten und akzeptierst mich immer so, wie ich bin. Durch Deine bezaubernde Art machst Du alles ein bisschen erträglicher und kannst mich durch ein winziges Lächeln ein Stückchen glücklicher machen. Ohne Dich und Deinen Rückhalt hätte ich es erst recht nicht geschafft und dafür verdienst Du den größten Dank überhaupt! Ich liebe Dich!

Literaturverzeichnis

- [1] GILLASPY, J. D.: *Highly charged ions*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 34(19):R93–R130, 2001.
- [2] BRIAND, J. P., L. DE BILLY, P. CHARLES, S. ESSABAA, R. GELLER, J. DESCLAUX, S. BLIMAN und C. RISTORI: *Production of hollow atoms by the excitation of highly charged ions in interaction with a metallic surface*. Physical Review Letters, 65(2):159–162, 1990.
- [3] BURGDÖRFER, J., P. LERNER und F. W. MEYER: *Above-surface neutralization of highly charged ions: The classical over-the-barrier model*. Physical Review A, 44(9):5674–5685, 1991.
- [4] EL-SAID, A. S., W. MEISSL, M. C. SIMON, J. R. CRESPO LÓPEZ-URRUTIA, I. C. GEBESHUBER, M. LANG, H. P. WINTER, J. ULLRICH und F. AUMAYR: *Surface nanostructures induced by slow highly charged ions on CaF₂ single crystals*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 256(1):346–349, 2007.
- [5] HELLER, R., S. FACSKO, R. A. WILHELM und W. MÖLLER: *Defect Mediated Desorption of the KBr(001) Surface Induced by Single Highly Charged Ion Impact*. Physical Review Letters, 101(9), 2008.
- [6] TONA, M., Y. FUJITA, C. YAMADA und S. OHTANI: *Electronic interaction of individual slow highly charged ions with TiO₂(110)*. Physical Review B, 77(15), 2008.
- [7] RITTER, R., R. A. WILHELM, M. STÖGER-POLLACH, R. HELLER, A. MÜCKLICH, U. WERNER, H. VIEKER, A. BEYER, S. FACSKO, A. GÖLZHÄUSER und F. AUMAYR: *Fabrication of nanopores in 1 nm thick carbon nanomembranes with slow highly charged ions*. Applied Physics Letters, 102(6):063112, 2013.
- [8] GARAJ, S., W. HUBBARD, A. REINA, J. KONG, D. BRANTON und J. A. GOLOVCHENKO: *Graphene as a subnanometre trans-electrode membrane*. Nature, 467(7312):190–193, 2010.
- [9] SCHNIETZ, MARK, ANDREY TURCHANIN, CHRISTOPH T. NOTTBOHM, ANDRÉ BEYER, HARUN H. SOLAK, PETER HINZE, THOMAS WEIMANN und ARMIN GÖLZHÄUSER: *Chemically Functionalized Carbon Nanosieves with 1-nm Thickness*. Small, 5(23):2651–2655, 2009.
- [10] AUMAYR, F. und H. P. WINTER: *Slow Heavy-Particle Induced Electron Emission*.

- sion from Solid Surfaces: Potential Electron Emission from Metal and Insulator Surfaces*, Band 225. Springer Berlin Heidelberg, Berlin and Heidelberg, 2007.
- [11] NOVOSELOV, K. S., A. K. GEIM, S. V. MOROZOV und D. JIANG: *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, 306(5696):666–669, 2004.
 - [12] NOVOSELOV, K. S., D. JIANG, F. SCHEDIN, T. J. BOOTH, V. V. KHOTKEVICH, S. V. MOROZOV und A. K. GEIM: *Two-dimensional atomic crystals*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 102(30):10451–10453, 2005.
 - [13] NOVOSELOV, K. S. und A. H. CASTRO NETO: *Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties*. Physica Scripta, 146:014006, 2012.
 - [14] CHEN, J.-H., C. JANG, S. XIAO, M. ISHIGAMI und M. S. FUHRER: *Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂*. Nature Nanotechnology, 3(4):206–209, 2008.
 - [15] CHANG, C.-K, S.R KATARIA, C.-C KUO, A. GANGULY, B.-Y WANG, J.-Y HWANG, K.-Y HUANG, W.-H YANG, S.-B WANG, C.-H CHUANG, M. CHEN, C.-I HUANG, W.-F PONG, K.-J SONG, S.-J CHANG, J.-H GUO, Y. TAI, M. TSUJIMOTO, S. ISODA, C.-W CHEN, L.-C CHEN und K.-H CHEN: *Band Gap Engineering of Chemical Vapor Deposited Graphene by in Situ BN Doping*. ACS Nano, 7(2):1333–1341, 2013.
 - [16] ACIK, M. und Y. J. CHABAL: *A Review on Reducing Graphene Oxide for Band Gap Engineering*. Journal of Materials Science Research, 2(1), 2012.
 - [17] CAPASSO, F.: *Band-Gap Engineering: From Physics and Materials to New Semiconductor Devices*. Science, 235(4785):172–176, 1987.
 - [18] WEHLING, T. O., K. S. NOVOSELOV, S. V. MOROZOV, E. E. VDOVIN, M. I. KATSNELSON, A. K. GEIM und A. I. LICHTENSTEIN: *Molecular Doping of Graphene*. Nano Letters, 8(1):173–177, 2008.
 - [19] PUMERA, M. und C. H. A. WONG: *Graphane and hydrogenated graphene*. Chemical Society Reviews, 42(14):5987, 2013.
 - [20] KHALFAOUI, N., M. GÖRLICH, C. MÜLLER, M. SCHLEBERGER und H. LEBIUS: *Latent tracks in CaF₂ studied with atomic force microscopy in air and in vacuum*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 245(1):246–249, 2006.
 - [21] AKCÖLTEKIN, E., T. PETERS, R. MEYER, A. DUVENBECK, M. KLUSMANN, I. MONNET, H. LEBIUS und M. SCHLEBERGER: *Creation of multiple nanodots by single ions*. Nature Nanotechnology, 2(5):290–294, 2007.
 - [22] AKCÖLTEKIN, E., S. AKCÖLTEKIN, O. OSMANI, A. DUVENBECK, H. LEBIUS und M. SCHLEBERGER: *Swift heavy ion irradiation of SrTiO₃ under grazing incidence*. New Journal of Physics, 10(5):053007, 2008.

- [23] AKCÖLTEKIN, S., H. BUKOWSKA, T. PETERS, O. OSMANI, I. MONNET, I. ALZAKER, B. BAN-D'ETAT, H. LEBIUS und M. SCHLEBERGER: *Unzipping and folding of graphene by swift heavy ions*. Applied Physics Letters, 98(10):103103, 2011.
- [24] LINDHARD, J. und M. SCHARFF: *Energy Dissipation by Ions in the keV Region*. Physical Review, 124(1):128–130, 1961.
- [25] MEYER, S., D. DIESING und A. WUCHER: *Kinetic Electron Excitation in Atomic Collision Cascades*. Physical Review Letters, 93(13), 2004.
- [26] WINTER, H.: *Slow Heavy-Particle Induced Electron Emission from Solid Surfaces: Kinetic Electron Emission for Grazing Scattering of Atoms and Ions from Surfaces*, Band 225. Springer Berlin Heidelberg, Berlin and Heidelberg, 2007.
- [27] PETERS, T.: *Wechselwirkung hochgeladener Ionen mit Oberflächen*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2010.
- [28] DYALL, K. G., I. P. GRANT, C. T. JOHNSON, F. A. PARPIA und E. P. PLUMMER: *GRASP: A general-purpose relativistic atomic structure program*. Computer Physics Communications, (55):425, 1989.
- [29] DZUBA, V. A., A. DEREVIANKO und V. V. FLAMBAUM: *High-precision atomic clocks with highly charged ions: Nuclear-spin-zero f^2 -shell ions*. Physical Review A, 87(2), 2013.
- [30] DEREVIANKO, A., V. A. DZUBA und V. V. FLAMBAUM: *Highly Charged Ions as a Basis of Optical Atomic Clockwork of Exceptional Accuracy*. Physical Review Letters, 109(18), 2012.
- [31] HAMZA, A. V., A. V. BARNES, E. M. M. NEWMAN, T. SCHENKEL, J. W. McDONALD und D. H. G. SCHNEIDER: *Highly charged ion based time-of-flight emission microscope*. Review of Scientific Instruments, 71(5):2077–2081, 2000.
- [32] McDONALD, J. W., A. V. HAMZA, M. W. NEWMAN, J. P. HOLDER, D. H. G. SCHNEIDER und T. SCHENKEL: *Surface charge compensation for a highly charged ion emission microscope*. Ultramicroscopy, 101(2-4):225–229, 2004.
- [33] SCHENKEL, T., A. V. HAMZA, A. V. BARNES und D. H. G. SCHNEIDER: *Interaction of slow, very highly charged ions with surfaces*. Progress in Surface Science, 61(2-4):23–84, 1999.
- [34] MOMOTA, S., Y. NOJIRI, Y. HAMAGAWA, K. HAMAGUCHI, J. TANIGUCHI und H. OHNO: *Application of highly charged Ar ion beams to ion beam lithography*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 242(1-2):247–249, 2006.
- [35] HAGSTRUM, H. D.: *Instrumentation and Experimental Procedure for Studies of Electron Ejection by Ions and Ionization by Electron Impact*. Review of Scientific Instruments, 24(12):1122, 1953.
- [36] HAGSTRUM, H. D.: *Electron Ejection from Mo by He^+ , He^{++} , and He^{2+}* . Physical

- Review, 89(1):244–255, 1953.
- [37] HAGSTRUM, H. D.: *Theory of Auger Ejection of Electrons from Metals by Ions*. Physical Review, 96(2):336–365, 1954.
- [38] ARNAU, A., F. AUMAYR, P. M. ECHENIQUE, M. GREThER, W. HEILAND, J. LIMBURG, R. MORGENSTERN, P. RONCIN, S. SCHIPPERS, R. SCHUCH, N. STOLTERFOHT, P. VARGA, T. J. M. ZOUROS und H.P WINTER: *Interaction of slow multicharged ions with solid surfaces*. Surface Science Reports, 27(4-6):113–239, 1997.
- [39] WINTER, HP. und F. AUMAYR: *Hollow atoms*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 32(7):R39–R65, 1999.
- [40] AUMAYR, F. und H. WINTER: *Potential sputtering*. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 362(1814):77–102, 2004.
- [41] AUMAYR, F. und H. P. WINTER: *Inelastic interactions of slow ions and atoms with surfaces*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 233(1-4):111–124, 2005.
- [42] BURGDÖRFER, J. und C. LEMELL: *Slow Heavy-Particle Induced Electron Emission from Solid Surfaces: Theoretical Concepts and Methods for Electron Emission from Solid Surfaces*, Band 225. Springer Berlin Heidelberg, Berlin and Heidelberg, 2007.
- [43] LAKITS, G., A. ARNAU und H. WINTER: *Slow-particle-induced kinetic electron emission from a clean metal surface: A comparison for neutral and ionized projectiles*. Physical Review B, 42(1):15–24, 1990.
- [44] HAGSTRUM, H. D.: *Auger Ejection of Electrons from Tungsten by Noble Gas Ions*. Physical Review, 96(2):325–335, 1954.
- [45] VARGA, P., W. HOFER und H. WINTER: *Auger neutralization of multiply charged noble gas ions at a tungsten surface*. Surface Science, 117(1-3):142–153, 1982.
- [46] DELAUNAY, M., P. J. FEIBELMAN, R. GELLER, D. HITZ, P. VARGA und H. WINTER: *Electron emission from a metal surface bombarded by slow highly charged ions*. Physical Review B, 35(9):4232–4235, 1987.
- [47] KURZ, H., F. AUMAYR, C. LEMELL, K. TÖGLHOFER und H. P. WINTER: *Neutralization of slow multicharged ions at a clean gold surface: Total electron yields*. Physical Review A, 48(3):2182–2191, 1993.
- [48] KURZ, H., F. AUMAYR, H. P. WINTER, D. H. G. SCHNEIDER, M. A. BRIERE und J. W. McDONALD: *Electron emission and image-charge acceleration for the impact of very highly charged ions on clean gold*. Physical Review A, 49(6):4693–4702, 1994.
- [49] AUMAYR, F., H. KURZ, D. H. G. SCHNEIDER, M. A. BRIERE, J. W. McDONALD, C. CUNNINGHAM und H. P. WINTER: *Emission of electrons from a*

- clean gold surface induced by slow, very highly charged ions at the image charge acceleration limit.* Physical Review Letters, 71(12):1943–1946, 1993.
- [50] NIEMANN, D., M. GREETHER, A. SPIELER, N. STOLTERFOHT, C. LEMELL, F. AUMAYR und H. WINTER: *Emission of low-energy electrons from slow N^{6+} ions interacting with a Au surface.* Physical Review A, 56(6):4774–4780, 1997.
- [51] DAS, J., L. FOLKERTS und R. MORGENSTERN: *Evidence for subsurface Auger processes during interactions of N^{7+} ions with a Ni(110) target.* Physical Review A, 45(7):4669–4674, 1992.
- [52] DAS, J. und R. MORGENSTERN: *Measurement of autoionization rates for electron emission above a metal surface.* Physical Review A, 47(2):R755–R758, 1993.
- [53] DÍEZ MUIÑO, R., A. SALIN, N. STOLTERFOHT, A. ARNAU und P. M. ECHENIQUE: *Auger and radiative filling rates of highly charged ions below metal surfaces.* Physical Review A, 57(2):1126–1135, 1998.
- [54] GREETHER, M., A. SPIELER, R. KÖHRBRÜCK und N. STOLTERFOHT: *Dynamic K- and L-shell filling of Ne^{9+} projectiles interacting with an Al(111) surface.* Physical Review A, 52(1):426–432, 1995.
- [55] MEYER, F. W., S. OVERBURY, C. HAVENER, P. VAN EMMICHOVEN und D. ZEHNER: *Evidence for above-surface and subsurface neutralization during interactions of highly charged ions with a metal target.* Physical Review Letters, 67(6):723–726, 1991.
- [56] ZWART, S. T. DE, A. G. DRENTJE, A. L. BOERS und R. MORGENSTERN: *Electron emission induced by multiply charged Ar ions impinging on a tungsten surface.* Surface Science, 217(1-2):298–316, 1989.
- [57] ZEHNER, D. M.: *High-resolution LMM Auger spectra from argon implanted in Be and Si.* Journal of Vacuum Science and Technology, 16(2):562, 1979.
- [58] SCHNEIDER, D. H. G., D. DEWITT, M. CLARK, R. SCHUCH, C. L. COCKE, R. W. SCHMIEDER, K. REED, M. CHEN, R. MARRS, M. A. LEVINE und R. FORTNER: *Ion-collision experiments with slow, very highly charged ions extracted from an electron-beam ion trap.* Physical Review A, 42(7):3889–3895, 1990.
- [59] DAS, J. und R. MORGENSTERN: *Above-surface and below-surface electron emission from multiply charged ions interacting with metal surfaces.* Journal of Physics: Condensed Matter, 5(33A):A255–A256, 1993.
- [60] STOLTERFOHT, N., A. ARNAU, M. GREETHER, R. KÖHRBRÜCK, A. SPIELER, R. PAGE, A. SAAL, J. THOMASCHESKI und J. BLECK-NEUHAUS: *Multiple-cascade model for the filling of hollow Ne atoms moving below an Al surface.* Physical Review A, 52(1):445–456, 1995.
- [61] FOLKERTS, L., S. SCHIPPERS, D. ZEHNER und F. W. MEYER: *Time Scales for Charge Equilibration of O^{q+} ($3 \leq q \leq 8$) Ions during Surface-Channeling Interacti-*

- ons with Au(110). *Physical Review Letters*, 74(12):2204–2207, 1995.
- [62] WINECKI, S., C. L. COCKE, D. FRY und M. P. STÖCKLI: *Neutralization and equilibration of highly charged argon ions at grazing incidence on a graphite surface*. *Physical Review A*, 53(6):4228–4237, 1996.
- [63] HERRMANN, R., C. L. COCKE, J. ULLRICH, S. HAGMANN, M. P. STÖCKLI und H. SCHMIDT-BÖCKING: *Charge-state equilibration length of a highly charged ion inside a carbon solid*. *Physical Review A*, 50(2):1435–1444, 1994.
- [64] SCHENKEL, T., M. A. BRIERE, H. SCHMIDT-BÖCKING, K. BETHGE und D. H. G. SCHNEIDER: *Electronic Sputtering of Thin Conductors by Neutralization of Slow Highly Charged Ions*. *Physical Review Letters*, 78(12):2481–2484, 1997.
- [65] BURGDÖRFER, J. und F. W. MEYER: *Image acceleration of multiply charged ions by metallic surfaces*. *Physical Review A*, 47(1):R20–R22, 1993.
- [66] ARNAU, A., P. A. VAN ZEIJLMANS EMMICHOVEN, J. I. JUARISTI und E. ZAREMBA: *Nonlinear screening effects in the interaction of slow multicharged ions with metal surfaces*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 100(2-3):279–283, 1995.
- [67] STOLTERFOHT, N., D. NIEMANN, M. GREThER, A. SPIELER, A. ARNAU, C. LEMELL, F. AUMAYR und H. P. WINTER: *Structure and dynamics of hollow Ne atoms formed near a C and Al surface*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 124(2-3):303–313, 1997.
- [68] LEMELL, C., A. S. EL-SAID, W. MEISSL, I. C. GEBESHUBER, C. TRAUTMANN, M. TOULEMONDE, J. BURGDÖRFER und F. AUMAYR: *On the nano-hillock formation induced by slow highly charged ions on insulator surfaces*. *Solid-State Electronics*, 51(10):1398–1404, 2007.
- [69] HÄGG, L., C. O. REINHOLD und J. BURGDÖRFER: *Above-surface neutralization of slow highly charged ions in front of ionic crystals*. *Physical Review A*, 55(3):2097–2108, 1997.
- [70] RYUFUKU, H., K. SASAKI und T. WATANABE: *Oscillatory behavior of charge transfer cross sections as a function of the charge of projectiles in low-energy collisions*. *Physical Review A*, 21(3):745–750, 1980.
- [71] LAKE, R. E., J. M. POMEROY und C. E. SOSOLIK: *Critical capture distances for highly charged ions above dielectric covered metal surfaces*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 269(11):1199–1202, 2011.
- [72] WINTER, H.: *Image Charge Acceleration of Multi-Charged Argon Ions in Grazing Collisions with an Aluminum Surface*. *Europhysics Letters (EPL)*, 18(3):207–212, 1992.

- [73] BÁRÁNY, A. und C. J. SETTERLIND: *Interaction of slow highly charged ions with atoms, clusters and solids: a unified classical barrier approach*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 98(1-4):184–186, 1995.
- [74] PARKS, D. C., M. P. STÖCKLI, E. W. BELL, L. P. RATLIFF, R. W. SCHMIEDER, F. G. SERPA und J. D. GILLASPY: *Non-kinetic damage on insulating materials by highly charged ion bombardment*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 134(1):46–52, 1998.
- [75] RITTER, R., G. KOWARIK, W. MEISSL, A. S. EL-SAID, L. MAUNOURY, H. LEBIUS, C. DUFOUR, M. TOULEMONDE und F. AUMAYR: *Nanostructure formation due to impact of highly charged ions on mica*. Vacuum, 84(8):1062–1065, 2010.
- [76] RITTER, R., R. A. WILHELM, R. GINZEL, G. KOWARIK, R. HELLER, A. S. EL-SAID, R. M. PAPALÉO, W. RUPP, J. R. CRESPO LÓPEZ-URRUTIA, J. ULLRICH, S. FACSKO und F. AUMAYR: *Pit formation on poly(methyl methacrylate) due to ablation induced by individual slow highly charged ion impact*. EPL (Europhysics Letters), 97(1):13001, 2012.
- [77] TONA, M., H. WATANABE, S. TAKAHASHI, N. NAKAMURA, N. YOSHIYASU, M. SAKURAI, T. TERUI, S. MASHIKO, C. YAMADA und S. OHTANI: *Nanofabrication on a Si surface by slow highly charged ion impact*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 256(1):543–546, 2007.
- [78] TONA, M., H. WATANABE, S. TAKAHASHI, N. NAKAMURA, N. YOSHIYASU, M. SAKURAI, C. YAMADA und S. OHTANI: *Potential sputtering from a Si surface by very highly charged ion impact*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 258(1):163–166, 2007.
- [79] POMEROY, J. M., A. C. PERRELLA, H. GRUBE und J. D. GILLASPY: *Gold nanostructures created by highly charged ions*. Physical Review B, 75(24):241409, 2007.
- [80] POMEROY, J. M., H. GRUBE, A. C. PERRELLA und J. D. GILLASPY: *STM and transport measurements of highly charged ion modified materials*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 258(1):189–193, 2007.
- [81] AUMAYR, F., S. FACSKO, A. S. EL-SAID, C. TRAUTMANN und M. SCHLEBERGER: *Single ion induced surface nanostructures: a comparison between slow highly charged and swift heavy ions*. Journal of Physics: Condensed Matter, 23(39):393001, 2011.
- [82] AUMAYR, F., A. S. EL-SAID und W. MEISSL: *Nano-sized surface modifications induced by the impact of slow highly charged ions – A first review*. Nuclear In-

- struments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 266(12-13):2729–2735, 2008.
- [83] FACKS, S., R. HELLER, A. S. EL-SAID, W. MEISSEL und F. AUMAYR: *Surface nanostructures by single highly charged ions*. Journal of Physics: Condensed Matter, 21(22):224012, 2009.
- [84] FLEISCHER, R. L., P. B. PRICE und R. M. WALKER: *Ion Explosion Spike Mechanism for Formation of Charged-Particle Tracks in Solids*. Journal of Applied Physics, 36(11):3645, 1965.
- [85] PARILIS, E.: *A mechanism for sputtering of non-metals by slow multiply charged ions*. Proc. Int. Conf. Phenomena in Ionized Gases, Seiten 324–327, 1969.
- [86] BITENSKY, I. S., M. N. MURAKHMETOV und E. S. PARILIS: *Atomization of non-metals by multi-charge ions of average energies, using the Coulomb burst*. Soviet. Phys. Tech. Phys., (24):618–621, 1979.
- [87] TAKAHASHI, S., M. TONA, K. NAGATA, N. YOSHIYASU, N. NAKAMURA, M. SAKURAI, C. YAMADA und S. OHTANI: *Observation of surface modification and secondary particle emission in HCI-surface interaction*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 235(1-4):456–459, 2005.
- [88] TONA, M., S. TAKAHASHI, K. NAGATA, N. YOSHIYASU, C. YAMADA, N. NAKAMURA, S. OHTANI und M. SAKURAI: *Coulomb explosion potential sputtering induced by slow highly charged ion impact*. Applied Physics Letters, 87(22):224102, 2005.
- [89] AUMAYR, F., P. VARGA und H.P WINTER: *Potential sputtering: desorption from insulator surfaces by impact of slow multicharged ions*. International Journal of Mass Spectrometry, 192(1-3):415–424, 1999.
- [90] MOCHIZUKA, K.: *Desorption induced by electronic potential energy of multiply charged ions*. Surf. Sci., (358):673–677, 1996.
- [91] SROUBEK, Z., F. SROUBEK, A. WUCHER und J. YARMOFF: *Formation of excited Ag atoms in sputtering of silver*. Physical Review B, 68(11), 2003.
- [92] TONA, M., K. NAGATA, S. TAKAHASHI, N. NAKAMURA, N. YOSHIYASU, M. SAKURAI, C. YAMADA und S. OHTANI: *Some characteristics in the interaction of slow highly charged I^{q+} ions with a Si(111) 1×1-H surface*. Surface Science, 600(1):124–132, 2006.
- [93] TONA, M., T. ABE, H. WATANABE, J. SUN, N. NAKAMURA, C. YAMADA, M. KOTANI und S. OHTANI: *Fluorescence of an organic-dye thin film by interaction with individual slow highly charged ions*. Physical Review A, 77(5), 2008.
- [94] GHOSE, D., P. KARMAKAR und E. PARILIS: *Evidence of Coulomb explosion sputtering of ultra-thin Pt films due to impact of multi-charged Ar ions*. Nuclear In-

- struments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 212:420–425, 2003.
- [95] NEIDHART, T., F. PICHLER, F. AUMAYR, H.P. WINTER, M. SCHMID und P. VARGA: *Secondary ion emission from lithium fluoride under impact of slow multicharged ions*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 98(1-4):465–468, 1995.
- [96] NEIDHART, T., F. PICHLER, F. AUMAYR, H. P. WINTER, M. SCHMID und P. VARGA: *Potential Sputtering of Lithium Fluoride by Slow Multicharged Ions*. Physical Review Letters, 74(26):5280–5283, 1995.
- [97] CHENG, H.-P. und J. D. GILLASPY: *Nanoscale modification of silicon surfaces via Coulomb explosion*. Physical Review B, 55(4):2628–2636, 1997.
- [98] SCHENKEL, T., A. V. BARNES, A. V. HAMZA, D. H. G. SCHNEIDER, J. BANKS und B. DOYLE: *Synergy of Electronic Excitations and Elastic Collision Spikes in Sputtering of Heavy Metal Oxides*. Physical Review Letters, 80(19):4325–4328, 1998.
- [99] INSEPOV, Z., M. TERASAWA und K. TAKAYAMA: *Surface erosion and modification by highly charged ions*. Physical Review A, 77(6), 2008.
- [100] WANG, T. S., G. X. YANG, S. J. LIU, H. XU, Y. C. HAN, Y. XIANG, L. CHEN und X.Y. YANG: *Impact and energy deposition of slow, highly charged ions on a solid surface*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 267(16):2605–2607, 2009.
- [101] WANG, Y., Y. ZHAO, J. SUN, Z. WANG, J. LIU, J. LI und G. XIAO: *Creation of nanodots on mica surfaces induced by highly charged xenon ions*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 286:299–302, 2012.
- [102] STAMPFLI, P.: *Electronic excitation and structural stability of solids*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 107(1-4):138–145, 1996.
- [103] WILLIAMS, R. T., K. S. SONG, L. FAUST und C. H. LEUNG: *Off-center self-trapped excitons and creation of lattice defects in alkali halide crystals*. Physical review, 33(10):7232–7240, 1986.
- [104] WILLIAMS, R. T. und K. S. SONG: *The self-trapped exciton*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 51(7):679–716, 1990.
- [105] SPORN, M., G. LIBISELLER, T. NEIDHART, M. SCHMID, F. AUMAYR, H. P. WINTER, P. VARGA, M. GREETHER, D. NIEMANN und N. STOLTERFOHT: *Potential Sputtering of Clean SiO₂ by Slow Highly Charged Ions*. Physical Review Letters, 79(5):945–948, 1997.
- [106] SUCH, B., P. CZUBA, P. PIATKOWSKI und M. SZYMOSKI: *AFM studies of*

- electron-stimulated desorption process of KBr(001) surface*. Surface Science, 451(1-3):203–207, 2000.
- [107] HAYDERER, G., M. SCHMID, P. VARGA, H. WINTER, F. AUMAYR, L. WIRTZ, C. LEMELL, J. BURGDÖRFER, L. HÄGG und C. O. REINHOLD: *Threshold for Potential Sputtering of LiF*. Physical Review Letters, 83(19):3948–3951, 1999.
- [108] GEBESHUBER, I. C., S. CERNUSCA, F. AUMAYR und H.P WINTER: *Nanosopic surface modification by slow ion bombardment*. International Journal of Mass Spectrometry, 229(1-2):27–34, 2003.
- [109] HAYDERER, G., S. CERNUSCA, M. SCHMID, P. VARGA, H. P. WINTER, F. AUMAYR, D. NIEMANN, V. HOFFMANN, N. STOLTERFOHT, C. LEMELL, L. WIRTZ und J. BURGDÖRFER: *Kinetically Assisted Potential Sputtering of Insulators by Highly Charged Ions*. Physical Review Letters, 86(16):3530–3533, 2001.
- [110] EL-SAID, A., R. HELLER, W. MEISSL, R. RITTER, S. FACKO, C. LEMELL, B. SOLLEDER, I. C. GEBESHUBER, G. BETZ, M. TOULEMONDE, W. MÖLLER, J. BURGDÖRFER und F. AUMAYR: *Creation of Nanohillocks on CaF₂ Surfaces by Single Slow Highly Charged Ions*. Physical Review Letters, 100(23), 2008.
- [111] EL-SAID, A. S., W. MEISSL, M. C. SIMON, J. R. CRESPO LÓPEZ-URRUTIA, C. LEMELL, J. BURGDÖRFER, I. C. GEBESHUBER, H. P. WINTER, J. ULLRICH, C. TRAUTMANN, M. TOULEMONDE und F. AUMAYR: *Potential energy threshold for nano-hillock formation by impact of slow highly charged ions on a CaF₂(111) surface*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 258(1):167–171, 2007.
- [112] PETERS, T., C. HAAKE, J. HOPSTER, V. SOKOLOVSKY, A. WUCHER und M. SCHLEBERGER: *HICS: Highly charged ion collisions with surfaces*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 267(4):687–690, 2009.
- [113] OVSYANNIKOV, V. P. und G. ZSCHORNACK: *First investigations of a warm electron beam ion trap for the production of highly charged ions*. Review of Scientific Instruments, 70(6):2646, 1999.
- [114] LEVINE, M. A., R. E. MARRS, J. R. HENDERSON, D. A. KNAPP und M. B. SCHNEIDER: *The Electron Beam Ion Trap: A New Instrument for Atomic Physics Measurements*. Physica Scripta, 22:157–163, 1988.
- [115] ULLMANN, F.: *Untersuchung der Erzeugung hochgeladener Ionen in einer Raumtemperatur-Elektronenstrahl-Ionenfalle*. Dissertation, Technische Universität Dresden, Dresden, 2006.
- [116] GROSSMANN, F., R. HELLER, M. KRELLER, U. KENTSCH, S. LANDGRAF, V. P. OVSYANNIKOV, M. SCHMIDT, F. ULLMANN und G. ZSCHORNACK: *Production of highly charged ions in the range of energy of 10V×q up to MeV*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with

- Materials and Atoms, 256(1):565–570, 2007.
- [117] ZSCHORNACK, G., M. KRELLER, V. P. OVSYANNIKOV, F. GROSSMANN, U. KENTSCH, M. SCHMIDT, F. ULLMANN und R. HELLER: *Compact electron beam ion sources/traps: Review and prospects (invited)*. Review of Scientific Instruments, 79(2):02A703, 2008.
- [118] ZSCHORNACK, G., S. LANDGRAF, F. GROSSMANN, U. KENTSCH, V. P. OVSYANNIKOV, M. SCHMIDT und F. ULLMANN: *Dresden EBIT: The next generation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 235(1-4):514–518, 2005.
- [119] ZSCHORNACK, G., S. LANDGRAF, F. GROSSMANN, U. KENTSCH, V. P. OVSYANNIKOV, M. SCHMIDT und F. ULLMANN: *An ion beam facility for HCI-based analysis and materials research*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 249(1-2):921–923, 2006.
- [120] DAHL, D. A.: *SIMION 3D User's Manual*, 2000.
- [121] KOZUBEK, R.: *Bau und Inbetriebnahme eines elektrostatischen Linsensystems für hochgeladene Ionen*. Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2010.
- [122] KRÄMER, J.: *Realisierung eines Detektors zur Optimierung eines Ionenstrahls*. Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2010.
- [123] BABA, Y., K. NAGATA, S. TAKAHASHI, N. NAKAMURA, N. YOSHIYASU, M. SAKURAI, C. YAMADA, S. OHTANI und M. TONA: *Surface modification on highly oriented pyrolytic graphite by slow highly charged ions*. Surface Science, 599(1-3):248–254, 2005.
- [124] LIU, S., M. SAKURAI, W. ZHANG, K. ASAKURA, N. IIDA, T. SAKURAI, H. OHTA, M. TONA, T. TERUI, T. WANG, Y. Y. WANG und G.-Q. XIAO: *Modification of HOPG Surface on Irradiation by Highly Charged Ar^{11+} and Xe^{26+} Ions Investigated by SEM, ESR, SQUID, and Raman Measurements*. e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 9:241–246, 2011.
- [125] WANG, T. S., J. J. DING, R. CHENG, H.-B. PENG, X. LU und Y. T. ZHAO: *Diamond-Like Carbon produced by highly charged ions impact on highly oriented pyrolytic graphite*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 272:15–17, 2012.
- [126] MARTINS FERREIRA, E. H., M. V. O. MOUTINHO, F. STAVALE, M. M. LUCHESE, R. B. CAPAZ, C. A. ACHETE und A. JORIO: *Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder*. Physical Review B, 82(12), 2010.
- [127] CANCADO, L. G., A. JORIO, E. H. MARTINS FERREIRA, F. STAVALE, C. A. ACHETE, R. B. CAPAZ, M. V. O. MOUTINHO, A. LOMBARDO, T. S. KULMALA und A. C. FERRARI: *Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at*

- Different Excitation Energies*. Nano Letters, 11(8):3190–3196, 2011.
- [128] LUCCHESI, M. M., F. STAVALE, E. H. MARTINS FERREIRA, C. VILANI, M. V. O. MOUTINHO, R. B. CAPAZ, C. A. ACHETE und A. JORIO: *Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene*. Carbon, 48(5):1592–1597, 2010.
- [129] GINZEL, R., S. G. HIGGINS, P. MROWCYNski, P. NORTHWAY, M. C. SIMON, H. TAWARA, J. R. CRESPO LÓPEZ-URRUTIA, J. ULLRICH, G. KOWARIK, R. RITTER, W. MEISSL, C. VASKO, C. GÖSSELSBERGER, A. S. EL-SAID und F. AUMAYR: *A deceleration system at the Heidelberg EBIT providing very slow highly charged ions for surface nanostructuring*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 268(19):2972–2976, 2010.
- [130] SCHENKEL, T., A. PERSAUD, A. KRAEMER, J. W. McDONALD, J. P. HOLDER, A. V. HAMZA und D. H. G. SCHNEIDER: *Extraction of highly charged ions from the electron beam ion trap at LBNL for applications in surface analysis and materials science*. Review of Scientific Instruments, 73(2):663, 2002.
- [131] HENKE, D. und H. TYRROFF: *Ion optical system for transport and deceleration of highly charged ions*. Review of Scientific Instruments, 67(3):1070, 1996.
- [132] WOLF, R. N., G. MARX, M. ROSENBUSCH und L. SCHWEIKHARD: *Static-mirror ion capture and time focusing for electrostatic ion-beam traps and multi-reflection time-of-flight mass analyzers by use of an in-trap potential lift*. International Journal of Mass Spectrometry, 313:8–14, 2012.
- [133] BODEWITS, E., R. HOEKSTRA, G. KOWARIK, K. DOBES und F. AUMAYR: *Highly-charged-ion-induced electron emission from C₆₀ thin films*. Physical Review A, 84(4), 2011.
- [134] MEISSL, W., M. C. SIMON, J. R. CRESPO LÓPEZ-URRUTIA, H. TAWARA, J. ULLRICH, H. P. WINTER und F. AUMAYR: *Highly charged ion-induced potential electron emission from clean Au(111): Dependence on the projectile angle of incidence*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 256(1):520–523, 2007.
- [135] FUKAI, K., S. FUJITA, T. TACHIBANA, T. KOIZUMI und T. HIRAYAMA: *Potential sputtering of ionic species from rare gas solids by multiply charged ion impact*. Journal of Physics: Condensed Matter, 22(8):084007, 2010.
- [136] EL-SAID, A. S., R. A. WILHELM, R. HELLER, S. FACSKO, C. TRAUTMANN und F. AUMAYR: *Surface nanostructuring of SrTiO₃ single crystals by slow highly charged ions and swift heavy ions*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 269(11):1234–1237, 2011.
- [137] EL-SAID, A. S., R. HELLER, F. AUMAYR und S. FACSKO: *Pyramidal pits created*

- by single highly charged ions in BaF_2 single crystals. *Physical Review B*, 82(3), 2010.
- [138] RITTER, R., G. KOWARIK, W. MEISSL, L. SÜSS, L. MAUNOURY, H. LEBIUS, C. DUFOUR, M. TOULEMONDE und F. AUMAYR: *Nano-structure formation due to impact of highly charged ions on HOPG*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(19):2897–2900, 2010.
- [139] POMEROY, J. M., H. GRUBE, A. C. PERRELLA und J. D. GILLASPY: *Selectable resistance-area product by dilute highly charged ion irradiation*. *Applied Physics Letters*, 91(7):073506, 2007.
- [140] MAK, K. F., C. LEE, J. HONE, J. SHAN und T. F. HEINZ: *Atomically Thin MoS_2 : A New Direct-Gap Semiconductor*. *Physical Review Letters*, 105(13), 2010.
- [141] RITTER, R., Q. SHEN, R. A. WILHELM, R. HELLER, R. GINZEL, J. R. CRESPO LÓPEZ-URRUTIA, S. FACSKO, C. TEICHERT und F. AUMAYR: *Novel aspects on the irradiation of HOPG surfaces with slow highly charged ions*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, (315):252–256, 2013.
- [142] GEIM, A. K. und K. S. NOVOSELOV: *The rise of graphene*. *Nature Materials*, 6(3):183–191, 2007.
- [143] SOFO, J. O., A. CHAUDHARI und G. BARBER: *Graphane: A two-dimensional hydrocarbon*. *Physical Review B*, 75(15), 2007.
- [144] LI, Y. und Z. CHEN: *XH/π ($X = \text{C}, \text{Si}$) Interactions in Graphene and Silicene: Weak in Strength, Strong in Tuning Band Structures*. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(2):269–275, 2013.
- [145] HAJATI, Y., T. BLOM, S. H. M. JAFRI, S. HALDAR, S. BHANDARY, M. Z. SHOUSHARI, O. ERIKSSON, B. SANYAL und K. LEIFER: *Improved gas sensing activity in structurally defected bilayer graphene*. *Nanotechnology*, 23(50):505501, 2012.
- [146] MERCHANT, C. A., K. HEALY, M. WANUNU, V. RAY, N. PETERMAN, J. BARTEL, M. D. FISCHBEIN, K. VENTA, Z. LUO, A. T. C. JOHNSON und M. DRNDIĆ: *DNA Translocation through Graphene Nanopores*. *Nano Letters*, 10(8):2915–2921, 2010.
- [147] OBRAZTSOVA, E. A., A. V. OSADCHY, E. D. OBRAZTSOVA, S. LEFRANT und I. V. YAMINSKY: *Statistical analysis of atomic force microscopy and Raman spectroscopy data for estimation of graphene layer numbers*. *physica status solidi (b)*, 245(10):2055–2059, 2008.
- [148] BUKOWSKA, H., F. MEINERZHAGEN, S. AKCÖLTEKIN, O. OCHEDOWSKI, M. NEUBERT, V. BUCK und M. SCHLEBERGER: *Raman spectra of graphene exfoliated on insulating crystalline substrates*. *New Journal of Physics*, 13(6):063018,

- 2011.
- [149] AKCÖLTEKIN, S., M. EL KHARRAZI, B. KÖHLER, A. LORKE und M. SCHLEBERGER: *Graphene on insulating crystalline substrates*. Nanotechnology, 20(15):155601, 2009.
 - [150] LIN, Y., T. V. WILLIAMS und J. W. CONNELL: *Soluble, Exfoliated Hexagonal Boron Nitride Nanosheets*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 1(1):277–283, 2010.
 - [151] SUN, Y., H. CHENG, S. GAO, Q. LIU, Z. SUN, C. XIAO, C. WU, S. WEI und Y. XIE: *Atomically Thick Bismuth Selenide Freestanding Single Layers Achieving Enhanced Thermoelectric Energy Harvesting*. Journal of the American Chemical Society, 134(50):20294–20297, 2012.
 - [152] LI, H., G. LU, Z. YIN, Q. HE, Q. ZHANG und H. ZHANG: *Optical Identification of Single- and Few-Layer MoS₂ Sheets*. Small, 8(5):682–686, 2012.
 - [153] HOPSTER, J., R. KOZUBEK, J. KRÄMER, V. SOKOLOVSKY und M. SCHLEBERGER: *Ultra-thin MoS₂ irradiated with highly charged ions*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, (317):165–169, 2013.
 - [154] BINNIG, G. und C. F. QUATE: *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters, 56(9):930–933, 1986.
 - [155] PARK, J. Y. und P. A. THIEL: *Atomic scale friction and adhesion properties of quasicrystal surfaces*. Journal of Physics: Condensed Matter, 20(31):314012, 2008.
 - [156] GRAFSTRÖM, S., J. ACKERMANN, T. HAGEN, R. NEUMANN und O. PROBST: *Analysis of lateral force effects on the topography in scanning force microscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 12(3):1559, 1994.
 - [157] BENNEWITZ, R.: *Friction force microscopy*. Materials Today, 8(5):42–48, 2005.
 - [158] MARSDEN, A. J., M. PHILLIPS und N. R. WILSON: *Friction force microscopy: a simple technique for identifying graphene on rough substrates and mapping the orientation of graphene grains on copper*. Nanotechnology, 24(25):255704, 2013.
 - [159] CHOI, J. S., J.-S. KIM, I.-S. BYUN, D. H. LEE, M. J. LEE, B. H. PARK, C. LEE, D. YOON, H. CHEONG, K. H. LEE, Y.-W. SON, J. Y. PARK und M. SALMERON: *Friction Anisotropy-Driven Domain Imaging on Exfoliated Monolayer Graphene*. Science, 333(6042):607–610, 2011.
 - [160] LEE, C., Q. LI, W. KALB, X. Z. LIU, H. BERGER, R. W. CARPICK und J. HONE: *Frictional Characteristics of Atomically Thin Sheets*. Science, 328(5974):76–80, 2010.
 - [161] CHO, D.-H., L. WANG, J.-S. KIM, G.-H. LEE, E. S. KIM, S. LEE, S. Y. LEE, J. HONE und C. LEE: *Effect of surface morphology on friction of graphene on*

- various substrates*. *Nanoscale*, 5(7):3063, 2013.
- [162] NEČAS, D. und P. Klapetek: *Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis*. *Central European Journal of Physics*, 10(1):181–188, 2012.
- [163] HORCAS, I., R. FERNÁNDEZ, J. M. GÓMEZ-RODRÍGUEZ, J. COLCHERO, J. GÓMEZ-HERRERO und A. M. BARO: *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*. *Review of Scientific Instruments*, 78(1):013705, 2007.
- [164] PIMENTA, M. A., G. DRESSELHAUS, M. S. DRESSELHAUS, L. G. CANCADO, A. JORIO und R. SAITO: *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(11):1276, 2007.
- [165] FERRARI, A. C.: *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. *Solid State Communications*, 143(1-2):47–57, 2007.
- [166] FERRARI, A. C., J. C. MEYER, V. SCARDACI, C. CASIRAGHI, M. LAZZERI, F. MAURI, S. PISCANEC, D. JIANG, K. S. NOVOSELOV, S. ROTH und A. K. GEIM: *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*. *Physical Review Letters*, 97(18), 2006.
- [167] MALARD, L. M., M.A PIMENTA, G. DRESSELHAUS und M.S DRESSELHAUS: *Raman spectroscopy in graphene*. *Physics Reports*, 473(5-6):51–87, 2009.
- [168] TUINSTR, F.: *Raman Spectrum of Graphite*. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3):1126, 1970.
- [169] GUPTA, A. K., G. CHEN, P. JOSHI, S. A. TADIGADAPA und P. C. EKLUND: *Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n -Graphene Layer Films*. *Nano Letters*, 6(12):2667–2673, 2006.
- [170] LEE, C., H. YAN, L. E. BRUS, T. F. HEINZ, J. HONE und S. RYU: *Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂*. *ACS Nano*, 4(5):2695–2700, 2010.
- [171] KOZUBEK, R.: *Oberflächenmodifikationen an ultradünnen Molybdändisulfidschichten mit hochgeladenen Ionen*. Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2012.
- [172] HELLER, R.: *Wechselwirkung langsamer hochgeladener Ionen mit der Oberfläche von Ionenkristallen*. Dissertation, Technische Universität Dresden, Dresden, 2009.
- [173] EL-SAID, A. S., W. MEISSL, M. C. SIMON, J. R. CRESPO LÓPEZ-URRUTIA, I. C. GEBESHUBER, J. LAIMER, H. P. WINTER, J. ULLRICH und F. AUMAYR: *Creation of surface nanostructures by irradiation with slow, highly charged ions*. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 162(7-8):467–472, 2007.
- [174] SPLENDIANI, A., L. SUN, Y. ZHANG, T. LI, J. KIM, C.-Y. CHIM, G. GALLI und F. WANG: *Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂*. *Nano Letters*,

- 10(4):1271–1275, 2010.
- [175] PERSSON, B. N. J: *Sliding Friction: Physical Principles and Applications*. Springer, 2000.
- [176] KIM, K.-S., H.-J. LEE, C. LEE, S.-K. LEE, H. JANG, J.-H. AHN und J.-H. KIM: *Chemical Vapor Deposition-Grown Graphene: The Thinnest Solid Lubricant*. ACS Nano, 5(6):5107–5114, 2011.
- [177] EL-SAID, A. S.: *Nanostructures created in SiO₂ surface: A comparison between the impingement by slow highly charged ions and by swift heavy ions*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 282:63–67, 2012.
- [178] EL-SAID, A. S., R. A. WILHELM, R. HELLER, S. AKHMADALIEV und S. FACKO: *Creation of Surface Nanostructures in Al₂O₃ by Slow Highly Charged Ions*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, (317):170–173, 2013.
- [179] EL-SAID, A. S., R. A. WILHELM, R. HELLER, S. FACKO, C. LEMELL, G. WACHTER, J. BURGDÖRFER, R. RITTER und F. AUMAYR: *Phase Diagram for Nanostructuring CaF₂ Surfaces by Slow Highly Charged Ions*. Physical Review Letters, 109(11), 2012.
- [180] KOTAKOSKI, J., A. V. KRASHENINNIKOV, U. KAISER und J. C. MEYER: *From Point Defects in Graphene to Two-Dimensional Amorphous Carbon*. Physical Review Letters, 106(10), 2011.
- [181] EDER, H., F. AUMAYR und HP. WINTER: *Search for projectile charge dependence of kinetic electron emission from clean polycrystalline gold*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 154(1-4):185–193, 1999.
- [182] WANG, Y. Y., Y.-T. ZHAO, J.-R. SUN, D.-H. LI, J.-Y. LI, P.-Z. WANG und G.-Q. XIAO: *Potential and Kinetic Electron Emissions from HOPG Surface Irradiated by Highly Charged Xenon and Neon Ions*. Chinese Physics Letters, 28(5):053402, 2011.
- [183] SAVVATIMSKIY, A.I: *Measurements of the melting point of graphite and the properties of liquid carbon (a review for 1963–2003)*. Carbon, 43(6):1115–1142, 2005.
- [184] BUNDY, F.P: *Pressure-temperature phase diagram of elemental carbon*. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 156(1):169–178, 1989.
- [185] GHOSH, S., I. CALIZO, D. TEWELDEBRHAN, E. P. POKATILOV, D. L. NIKA, A. A. BALANDIN, W. BAO, F. MIAO und C. N. LAU: *Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nano-electronic circuits*. Applied Physics Letters, 92(15):151911, 2008.
- [186] FONG, K. C. und K. C. SCHWAB: *Ultrasensitive and Wide-Bandwidth Thermal*

- Measurements of Graphene at Low Temperatures.* Physical Review X, 2(3), 2012.
- [187] ZHOU, J., M. M. WU, X. ZHOU und Q. SUN: *Tuning electronic and magnetic properties of graphene by surface modification.* Applied Physics Letters, 95(10):103108, 2009.
- [188] KO, J.-H., S. KWON, I.-S. BYUN, J. S. CHOI, B. H. PARK, Y.-H. KIM und J. Y. PARK: *Nanotribological Properties of Fluorinated, Hydrogenated, and Oxidized Graphenes.* Tribology Letters, 50(2):137–144, 2013.
- [189] KWON, S., J.-H. KO, K.-J. JEON, Y.-H. KIM und J. Y. PARK: *Enhanced Nanoscale Friction on Fluorinated Graphene.* Nano Letters, 12(12):6043–6048, 2012.
- [190] DONG, Y., X. WU und A. MARTINI: *Atomic roughness enhanced friction on hydrogenated graphene.* Nanotechnology, 24(37):375701, 2013.
- [191] BYUN, I.-S., D. YOON, J. S. CHOI, I. HWANG, D. H. LEE, M. J. LEE, T. KAWAI, Y.-W. SON, Q. JIA, H. CHEONG und B. H. PARK: *Nanoscale Lithography on Monolayer Graphene Using Hydrogenation and Oxidation.* ACS Nano, 5(8):6417–6424, 2011.
- [192] MOSER, J., A. VERDAGUER, D. JIMENEZ, A. BARREIRO und A. BACHTOLD: *The environment of graphene probed by electrostatic force microscopy.* Applied Physics Letters, 92(12):123507, 2008.
- [193] SCHEDIN, F., A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, E. W. HILL, P. BLAKE, M. I. KATSNELSON und K. S. NOVOSELOV: *Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene.* Nature Materials, 6(9):652–655, 2007.
- [194] JONES, J. D., K. K. MAHAJAN, W. H. WILLIAMS, P. A. ECTON, Y. MO und J. M. PEREZ: *Formation of graphane and partially hydrogenated graphene by electron irradiation of adsorbates on graphene.* Carbon, 48(8):2335–2340, 2010.
- [195] RYU, S., M. Y. HAN, J. MAULTZSCH, T. F. HEINZ, P. KIM, M. L. STEIGERWALD und L. E. BRUS: *Reversible Basal Plane Hydrogenation of Graphene.* Nano Letters, 8(12):4597–4602, 2008.
- [196] KHARE, S. P. und W. J. MEATH: *Cross sections for the direct and dissociative ionisation of NH_3 , H_2O and H_2S by electron impact.* Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 20(9):2101–2116, 1987.
- [197] ITIKAWA, Y.: *Cross Sections for Electron Collisions with Water Molecules.* Journal of Physical and Chemical Reference Data, 34(1):1, 2005.
- [198] KRÄMER, J.: *Bestrahlung von Graphen auf Calciumfluorid mit hochgeladenen Ionen.* Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2012.
- [199] AKCÖLTEKIN, S., T. ROLL, E. AKCÖLTEKIN, M. KLUSMANN, H. LEBIUS und M. SCHLEBERGER: *Enhanced susceptibility of $CaF_2(111)$ to adsorption due to ion irradiation.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 267(4):683–686, 2009.

- [200] JORIO, A., M. M. LUCCHESI, F. STAVALE, E. H. MARTINS FERREIRA, M. V. O. MOUTINHO, R. B. CAPAZ und C. A. ACHETE: *Raman study of ion-induced defects in N-layer graphene*. Journal of Physics: Condensed Matter, 22(33):334204, 2010.
- [201] ECKMANN, A., A. FELTEN, A. MISHCHENKO, L. BRITNELL, R. KRUPKE, K. S. NOVOSELOV und C. CASIRAGHI: *Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy*. Nano Letters, 12(8):3925–3930, 2012.
- [202] MATHEW, S., T. K. CHAN, D. ZHAN, K. GOPINADHAN, A. ROY BARMAN, M. B. H. BREESE, S. DHAR, Z. X. SHEN, T. VENKATESAN und J. T. L. THONG: *Mega-electron-volt proton irradiation on supported and suspended graphene: A Raman spectroscopic layer dependent study*. Journal of Applied Physics, 110(8):084309, 2011.
- [203] ZHOU, Y.-B., Z.-M. LIAO, Y.-F. WANG, G. S. DUESBERG, J. XU, Q. FU, X.-S. WU und D.-P. YU: *Ion irradiation induced structural and electrical transition in graphene*. The Journal of Chemical Physics, 133(23):234703, 2010.
- [204] COMPAGNINI, G., F. GIANNAZZO, S. SONDE, V. RAINERI und E. RIMINI: *Ion irradiation and defect formation in single layer graphene*. Carbon, 47(14):3201–3207, 2009.
- [205] VENEZUELA, P., M. LAZZERI und F. MAURI: *Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands*. Physical Review B, 84(3), 2011.
- [206] WEN, X.-D., L. HAND, V. LABET, T. YANG, R. HOFFMANN, N. W. ASHCROFT, A. R. OGANOV und A. O. LYAKHOV: *Graphane sheets and crystals under pressure*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 108(17):6833–6837, 2011.
- [207] VINOGRADOV, N. A., K. SCHULTE, M. L. NG, A. MIKKELSEN, E. LUNDGREN, N. MÅRTENSSON und A. B. PREOBRAJENSKI: *Impact of Atomic Oxygen on the Structure of Graphene Formed on Ir(111) and Pt(111)*. The Journal of Physical Chemistry C, 115(19):9568–9577, 2011.
- [208] ELIAS, D. C., R. R. NAIR, T. M. G. MOHIUDDIN, S. V. MOROZOV, P. BLAKE, M. P. HALSALL, A. C. FERRARI, D. W. BOUKHVALOV, M. I. KATSNELSON, A. K. GEIM und K. S. NOVOSELOV: *Control of Graphene’s Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane*. Science, 323(5914):610–613, 2009.
- [209] FERRARI, A. C. und J. ROBERTSON: *Origin of the 1150 cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline diamond*. Physical Review B, 63(12), 2001.
- [210] HORNEKÆR, L., Ž. ŠLJIVANČANIN, W. XU, R. OTERO, E. RAULS, I. STENSGAARD, E. LÆGSGAARD, B. HAMMER und F. BESENBACHER: *Metastable Structures and Recombination Pathways for Atomic Hydrogen on the Graphite (0001) Surface*. Physical Review Letters, 96(15), 2006.
- [211] KIM, H., T. BALGAR und E. HASSELBRINK: *The stretching vibration of hydrogen*

- adsorbed on epitaxial graphene studied by sum-frequency generation spectroscopy.* Chemical Physics Letters, 508(1-3):1–5, 2011.
- [212] KIM, H., T. BALGAR und E. HASSELBRINK: *Is there sp^3 -bound H on epitaxial graphene? Evidence for adsorption on both sides of the sheet.* Chemical Physics Letters, 546:12–17, 2012.
- [213] ARNOLDS, H. und M. BONN: *Ultrafast surface vibrational dynamics.* Surface Science Reports, 65(2):45–66, 2010.
- [214] BUCK, M. und M. HIMMELHAUS: *Vibrational spectroscopy of interfaces by infrared–visible sum frequency generation.* Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 19(6):2717, 2001.
- [215] HUANG, H., Y. XIA, X. TAO, J. DU, J. FANG, Y. GAN und W. ZHANG: *Highly efficient electrolytic exfoliation of graphite into graphene sheets based on Li ions intercalation–expansion–microexplosion mechanism.* Journal of Materials Chemistry, 22(21):10452, 2012.
- [216] LV, R., Q. LI, A. R. BOTELLO-MÉNDEZ, T. HAYASHI, B. WANG, A. BERKDEMIR, Q. HAO, A. L. ELÍAS, R. CRUZ-SILVA, H. R. GUTIÉRREZ, Y. A. KIM, H. MURAMATSU, J. ZHU, M. ENDO, H. TERRONES, J.-C. CHARLIER, M. PAN und M. TERRONES: *Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing.* Scientific Reports, 2, 2012.
- [217] FU, X., X. SONG und Y. ZHANG: *Facile preparation of graphene sheets from synthetic graphite.* Materials Letters, 70:181–184, 2012.
- [218] BATZILL, M.: *The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects.* Surface Science Reports, 67(3-4):83–115, 2012.
- [219] ZHENG, J., H.-T. LIU, B. WU, C.-A. DI, Y.-L. GUO, T. WU, G. YU, Y.-Q. LIU und D.-B. ZHU: *Production of Graphite Chloride and Bromide Using Microwave Sparks.* Scientific Reports, 2, 2012.
- [220] KIM, W.-J., Y. M. CHANG, J. LEE, D. KANG, J. H. LEE und Y.-W. SONG: *Ultrafast optical nonlinearity of multi-layered graphene synthesized by the interface growth process.* Nanotechnology, 23(22):225706, 2012.
- [221] LI, Y., H. CHEN, L. Y. VOO, J. JI, G. ZHANG, F. ZHANG und X. FAN: *Synthesis of partially hydrogenated graphene and brominated graphene.* Journal of Materials Chemistry, 22(30):15021, 2012.
- [222] LEMELL, C., J. STÖCKL, J. BURGDÖRFER, G. BETZ, H. P. WINTER und F. AUMAYR: *Coincidence measurements of highly charged ions interacting with a clean Au(111) surface.* Physical Review A, 61(1), 1999.
- [223] STANDOP, S., O. LEHTINEN, C. HERBIG, G. LEWES-MALANDRAKIS, F. CRAES, J. KOTAKOSKI, T. MICHELY, A. V. KRASHENINNIKOV und C. BUSSE: *Ion Im-*

- pacts on Graphene/Ir(111): Interface Channeling, Vacancy Funnels, and a Nano-mesh.* Nano Letters, Seiten 1948–1955, 2013.
- [224] LEBIUS, H.: *Private Kommunikation.*
- [225] KRELLER, M., G. ZSCHORNACK und U. KENTSCH: *Guiding of argon ions through a tapered glass capillary.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 269(9):1032–1035, 2011.
- [226] KANAI, Y., M. HOSHINO, T. KAMBARA, T. IKEDA, R. HELLHAMMER, N. STOLTERFOHT und Y. YAMAZAKI: *Guiding of slow highly charged ions through nanocapillaries – dynamic aspect –.* Journal of Physics: Conference Series, 194(1):012068, 2009.
- [227] BERECZKY, R. J., G. KOWARIK, F. LADINIG, D. SCHREMPF, K. TÖKÉSI und F. AUMAYR: *The effect of temperature on guiding of slow highly charged ions through a mesoscopic glass capillary.* Journal of Physics: Conference Series, 388(13):132031, 2012.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die verwendeten Hilfsmittel und alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen sind unter Angabe der entsprechenden Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Der Doktorgrad eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) wird gemäß §1 Satz 2 der Promotionsordnung angestrebt.

Duisburg, 27. Dezember 2013

Johannes Hopster